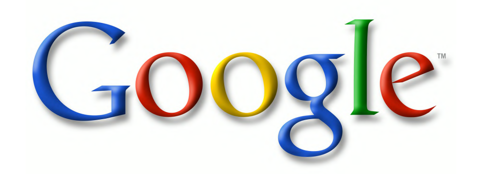
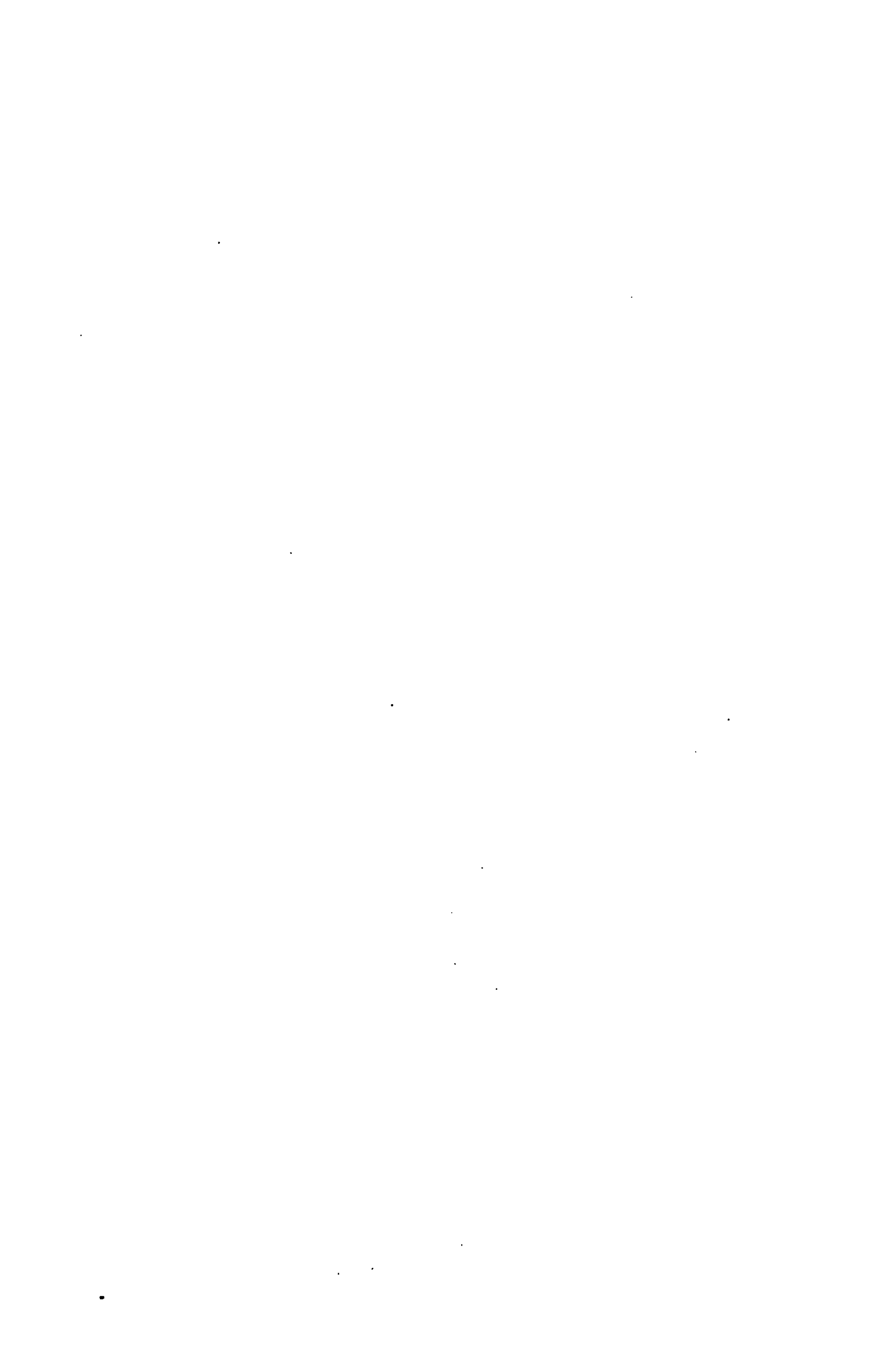
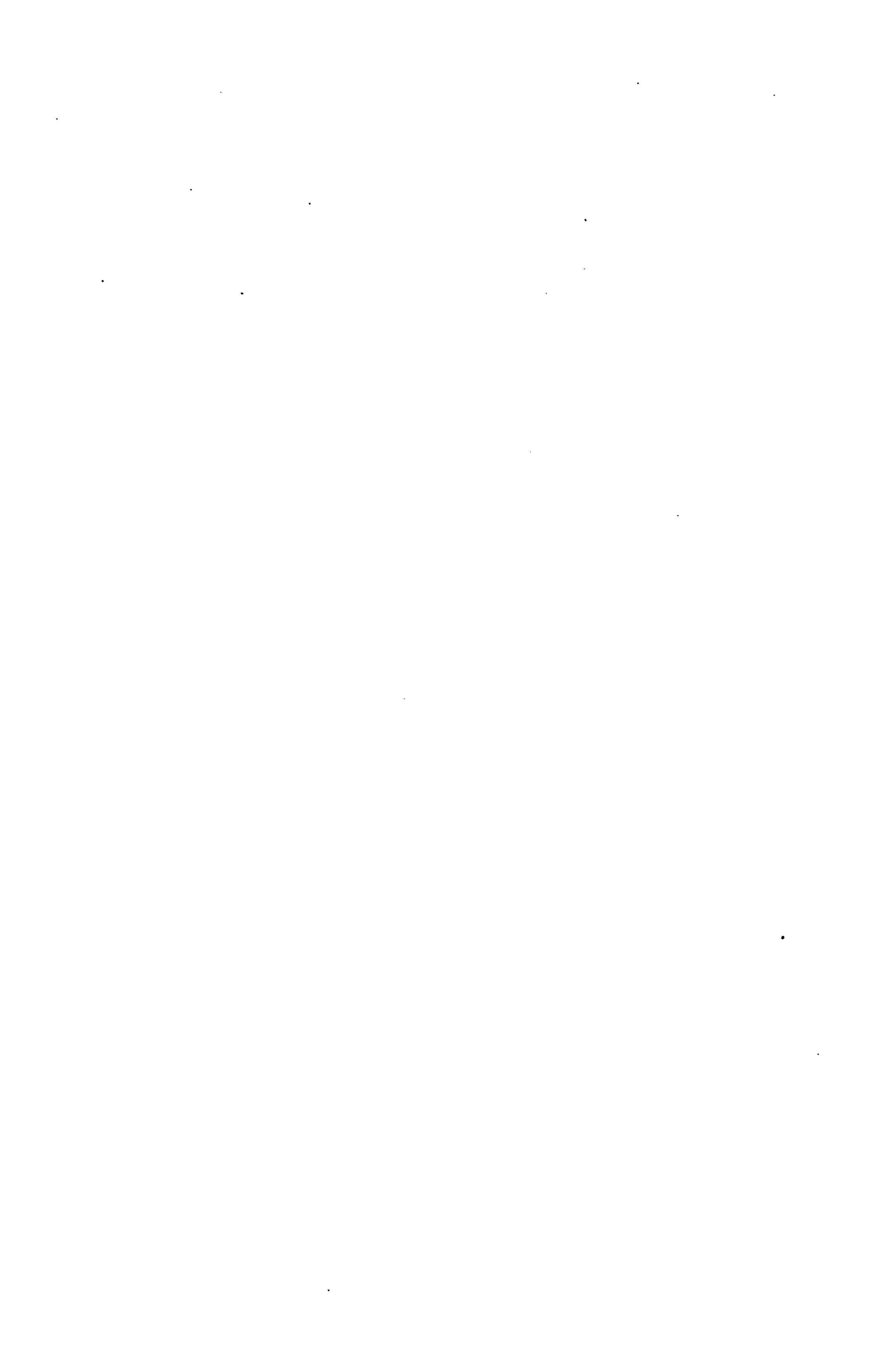












DR. FR. RÜDORFFS

GRUNDRISS DER CHEMIE

FÜR DEN UNTERRICHT

AN HÖHEREN LEHRANSTALTEN.

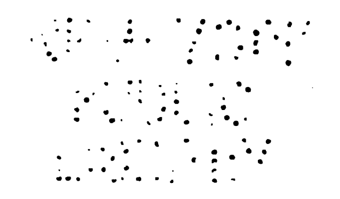
VÖLLIG NEU BEARBEITET

VON

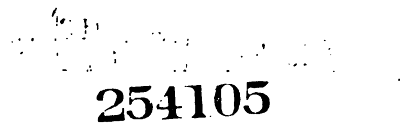
DR. ROBERT LÜPKE,
OBERLEHRER AM DOROTHEENSTÄDTISCHEN REALGYMNASIUM ZU BERLIN.

MIT 294 HOLZSCHNITTEN UND 2 TAFELN.

ZWÖLFTE AUFLAGE.



BERLIN 1902.
VERLAG VON H. W. MÜLLER.
W. POTSDAMERSTR. 121 K.



Vorwort zur zwölften Auflage.

Als im Jahre 1868 die erste Auflage des Rüdorffschen Grundrisses erschien, fand sie eine so günstige Aufnahme, dafs sie in kurzem vergriffen war. Es lag dies daran, dafs das Buch im Gegensatz zu den übrigen chemischen Unterrichtsbüchern jener Zeit auf den damals neuen theoretischen Ansichten aufgebaut war. Nun sind seitdem fast vier Jahrzehnte vergangen, ohne dafs in den folgenden Auflagen die Fortschritte der wissenschaftlichen und technischen Chemie in ausreichendem Mafse berücksichtigt worden sind. Diese Fortschritte basieren in erster Linie auf der konsequenten Anwendung des Energieprinzips, welches heutzutage alles naturwissenschaftliche Denken beherrscht. Daher darf auch ein für den chemischen Unterricht an höheren Schulen bestimmtes Lehrbuch die Beziehungen der chemischen Energie zu den anderen Energieformen nicht aufser acht lassen, zumal bereits viele Lehrbücher der Physik den energetischen Standpunkt vertreten. Es sind also die Grundlehren der Thermochemie, Elektrochemie und Photochemie in den Plan eines Lehrbuchs der Chemie aufzunehmen. Nur sollen sie nicht einzeln für sich behandelt werden, sondern der gesamte Unterrichtsgang mufs von den Sätzen dieser Gebiete der physikalischen Chemie, besonders von der Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Ionen, ohne welche man nicht mehr auskommt, durchdrungen sein. Werden hierdurch auch die Anforderungen an das Fassungsvermögen der Schüler etwas erhöht, insofern die Vorgänge nicht blofs, wie bisher, beschrieben, sondern miteinander in ursächlichen Zusammenhang gebracht werden, so darf man doch von denselben Schülern, welche den heutigen Ansprüchen des physikalischen Unterrichts genügen, auch erwarten, dafs sie die Grundzüge der neuen Lehren der Chemie verstehen.

Aber nicht nur die theoretische Chemie, sondern auch die chemische Technologie ist vorwärts geschritten. Letztere hat in allen ihren Zweigen bedeutende Verbesserungen der alten Methoden aufzuweisen sowie von der

Begründung einer ganzen Reihe neuer Zweige zu berichten. Solche Neuerungen hat der chemische Unterricht ebenfalls zu berücksichtigen, wenn das Ziel, den Schülern einen Begriff von den wirtschaftlichen und kulturellen Fortschritten der Zeit zu geben, erreicht werden soll.

Diese Gesichtspunkte haben mich bei der Herausgabe der zwölften Auflage des Rüdorffschen Grundrisses geleitet. Indessen stellte sich hierbei die Notwendigkeit einer gänzlichen Neubearbeitung des früher so vortrefflichen Buches heraus. Freilich hat sich der Umfang desselben in der neuen Auflage nahezu verdoppelt. Es liegt dies aber nicht allein daran, dafs der Stoff gewachsen ist, sondern namentlich daran, dafs er durch eine grofse Zahl näher beschriebener Versuche, besonders solcher, welche dem Schüler die neuen Lehren zugänglich machen sollen, durch die stattliche Zahl von 294 Abbildungen und durch viele Tabellen und graphische Darstellungen erläutert worden ist. Ferner sind, um den chemischen Unterricht von dem physikalischen, der meistens in anderen Händen liegt, unabhängig zu machen, die Grundlehren aus den Gebieten der Wärme, des Galvanismus und des Lichtes besonders behandelt, soweit es für die Zwecke des chemischen Unterrichts geboten erschien. Auch die dem Text eingeschalteten zahlreichen statistischen Angaben, welche dem Schüler ein Bild von der Leistungsfähigkeit eines Landes zu geben haben, sowie endlich die 229 Aufgaben, welche den einzelnen §§ beigefügt sind und vielfach zu Erörterungen Gelegenheit bieten, die im Text übergangen sind, nehmen eine nicht unbeträchtliche Seitenzahl in Anspruch. Für den Fall, dafs eine Einschränkung des bearbeiteten Stoffes wünschenswert wird, können solche Kapitel, die durch kleineren Druck erkennbar gemacht sind, weggelassen werden, ohne dafs das Verständnis für das Folgende hierunter leidet. Dasselbe gilt von den im Anhang behandelten, mehr als 60 Druckseiten umfassenden Gebieten des Beleuchtungswesens, der Sprengstoffe, der Glasindustrie, Keramik, Spektralanalyse und Photochemie. Vielleicht liefsen sich diese durch Vorträge, welche von Schülern gehalten werden können, gelegentlich zur Sprache bringen. Es ist ferner, um den Unterricht zu entlasten, zu erwägen, ob nicht viele Versuche, z. B. die quantitativen elektrolytischen Versuche, die Bestimmungen der Molekulargewichte und spezifischen Wärmen, während der Übungsstunden im Laboratorium von den Schülern auszuführen wären; das Verständnis würde durch die hierbei anzufertigenden graphischen Darstellungen wesentlich gefördert werden.

In betreff der Auswahl und Anordnung des Stoffes ist zu bemerken, dafs ich mich bemüht habe, den Prinzipien der Didaktik möglichst getreu zu bleiben, also die Darstellung so durchzuführen, dafs sie auf Grund des Vorangehenden zu verstehen ist. Daher sind die zahlreichen Begriffe

nicht in einer Einleitung im ganzen behandelt, sondern immer an denjenigen Stellen, die mir als die passendsten erschienen. Im wesentlichen ist also die genetische Anordnung innegehalten, und daher ist auch die Charakteristik eines Elementes stets nach einer besonderen, den Eigentümlichkeiten desselben entsprechenden Disposition bearbeitet. Einen Überblick über den gesamten Plan gewährt die Inhaltsangabe, die dem Vorwort folgt. Demnach hat der Text nicht die Form einer Aufzählung der von der Wissenschaft ermittelten Tatsachen. Vielmehr werden, wo es möglich ist, die Erfahrungen, die der Schüler bereits gemacht hat, zugrunde gelegt; besonders aber dient der Versuch als Basis der Erörterungen, so dafs dem Schüler gleichsam die Arbeit wiederholt wird, welche zur Feststellung der Tatsachen und Gesetze geführt hat. Um ein einigermafsen vollständiges Bild von dem Wesen eines Elementes zu geben, ist stets auf verwandte Vorgänge, besonders solche in der Natur, hingewiesen, und ferner sind die sich dem Stoff nach anschliefsenden praktischen Gebiete der Hygiene, der Physiologie der Pflanzen und Tiere, der Agrikulturchemie, der Färberei, des Feuerlöschwesens etc. kurz erörtert. In einzelnen Fällen sind der Betrachtung der Elemente zusammenfassende Kapitel eingeschaltet, z. B. die Komprimierung der Gase, die galvanischen Ketten, die Elektrolyse gemischter Elektrolyte, die Bestimmungen der Atom- und Molekulargewichte. Da der anorganische Teil dieses Buches gesondert zu erhalten ist, so ist im Anschlufs an das Kapitel des Kohlenstoffs eine Übersicht der wichtigsten organischen Verbindungen gegeben. Auch ist an vielen andern Stellen Gelegenheit genommen, einzelnes aus der organisch-chemischen Technologie zur Kenntnis zu bringen, z. B. die Cyanverbindungen, die Seife, das Papier, den Kautschuk, die Produkte der trocknen Destillation und der Gärung. Den organischen Teil des Rüdorffschen Grundrisses neu herauszugeben, war mir wegen der zu kurzen Frist eines Jahres, die mir zur Verfügung stand, nicht mehr möglich; diese Arbeit bleibt mir noch vorbehalten. — Die natürlichen Vorkommen der chemischen Elemente sind, soweit es nötig schien, genügend gekennzeichnet. Doch wurde von einer ausführlicheren Behandlung der Krystallsysteme Abstand genommen. Nur das wichtigste aus der Krystallographie ist hervorgehoben, auch sind einige Krystallformen, die für die betreffenden Stoffe charakteristisch sind, durch Abbildungen erläutert. — Von einer geschichtlichen Entwicklung der theoretischen Chemie wurde ebenfalls abgesehen. Dagegen sind über die Entdeckung der Elemente in der am Schlufs des Buches angefügten Tabelle der Atomgewichte einzelne Angaben gemacht, und ferner ist, um das Interesse für die kulturellen Fortschritte zu erwecken, die Geschichte der wichtigsten Zweige der chemischen Industrie (Soda, Kupfer, Eisen, Glas, Tonwaren, Sprengstoffe etc.) ihren

Grundzügen nach behandelt. — Zur Erklärung der Fremdwörter und Namen der Stoffe ist hinter der Atomgewichtstabelle ein Verzeichnis beigegeben.

Stehen technologische Tafeln und graphische Darstellungen für den chemischen Unterricht in genügendem Mafse nicht zur Verfügung, so kann man sich durch die Benutzung des Lehrbuches während der Unterrichtsstunde helfen. Anderseits würde es angebracht sein, Diapositive zu projizieren, wie sie in der Werkstatt für physikalische, optische und chemische Apparate von F. A. Hintze, Berlin N., Metzerstr. 29 (die ich für die Beschaffung von Apparaten sehr empfehlen kann) angefertigt werden. Bei Bestellungen von Glasapparaten sei auf die Firmen Dr. Rohrbeck, Berlin N., Karlstr. 24, Warmbrunn und Quilitz, Berlin N., Rosenthalerstr. 40 und M. Stuhl, Berlin N., Philippstr. 22 verwiesen.

Berlin, im März 1902.

R. Lüpke.

Inhalt.

Anorganische Chemie.

B. Metalle.

Einleitung in die Metalle.

a) Leichte Metalle.

Anhang.

Organische Chemie.

Einleitung.

§ 1.

Physikalische und chemische Vorgänge.

Die Chemie ist die jüngere Schwesterwissenschaft der Physik. Beide behandeln Vorgänge, die sich in der Natur, in der Industrie, in der Technik oder im Haushalt abspielen. Vorgänge bestehen in den innerhalb einer gewissen Zeit eintretenden Zustandsänderungen, welche die Dinge erfahren, wenn sie bestimmten Bedingungen ausgesetzt sind. Zur Feststellung der letzteren, sowie besonders zur Messung der Veränderungen in ihren Einzelheiten dient in der Regel das Experiment. Welches ist indessen der Unterschied zwischen physikalischen und chemischen Vorgängen? Zur Beantwortung dieser Frage stelle man eine Reihe von Parallelversuchen an.

Durch den Schlag mit einem Hammer wird ein Quarzkrystall infolge seiner Sprödigkeit leicht zertrümmert, und die Bruchstücke sind vom ursprünglichen Krystall nur nach Form und Gröſse verschieden. — Schlägt man aber mit dem Hammer auf einen der kleinen Knallbriefe, wie sie jedem aus frühster Jugend bekannt sind, so vernimmt man einen Lichtblitz und einen lauten Knall; die in der Mitte des Papierblättchens befindliche pulverförmige Zündmasse ist in einen weiſsen Rauch verwandelt, der sich in der Luft leicht verteilt.

Man erhitze ferner in einem Reagensglas einige Stücke reinen Schwefel. Indem die Stücke bei bestimmter Temperatur ihre Form einbüſsen, werden sie flüssig; die hellbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit nimmt einen gewissen Raum ein, paſst sich aber der Form des Reagensglases an. Ihre Farbe wird bei weiterem Erhitzen immer dunkler, und schlieſslich bildet der Schwefel einen tief braunen Dampf, der nach und nach den Rauminhalt des Glases erfüllt. Nun unterbreche man die Erhitzung. Die Dämpfe kondensieren sich zu Tröpfchen, welche an den Wänden des Glases hinabgleiten, und bei weiterem Abkühlen erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse, die sich von dem ursprünglichen Schwefel durch nichts mehr unterscheidet. So hatte also der Schwefel nur seine Aggregatzustände ge-

wechselt, und zwar unter dem Einflufs des gesteigerten bezw. verminderte Hitzegrades. — Man behandle nunmehr eine andere Substanz, nämlich Zucke in derselben Weise. Der Zucker geht bald in eine dickflüssige Masse übe die sich mehr und mehr schwärzt und dabei Dämpfe entwickelt, welche at dem Reagensglas leicht entweichen. Ein kleiner Teil derselben verbrennt bei Anzünden mit heller Flamme, aber der gröfsere Teil ist Wasserdampf, den er verdichtet sich an den kalten Wänden eines über die Mündung des Re gensglases gehaltenen Becherglases zu Wassertropfen. Zurück bleibt ein schwarze, poröse Masse, nämlich Kohle, die keinerlei Veränderung mehr erfähr so lange man sie auch im Reagensglas erhitzen mag. Auch gegen Wasse ist sie indifferent, ergibt also nicht wieder Zucker, selbst wenn ihr alles durch Kondensation aufgefangene Wasser hinzugefügt würde. Der Zucke hat demnach durch die Wärme eine dauernde Zersetzung erlitten, und zwa

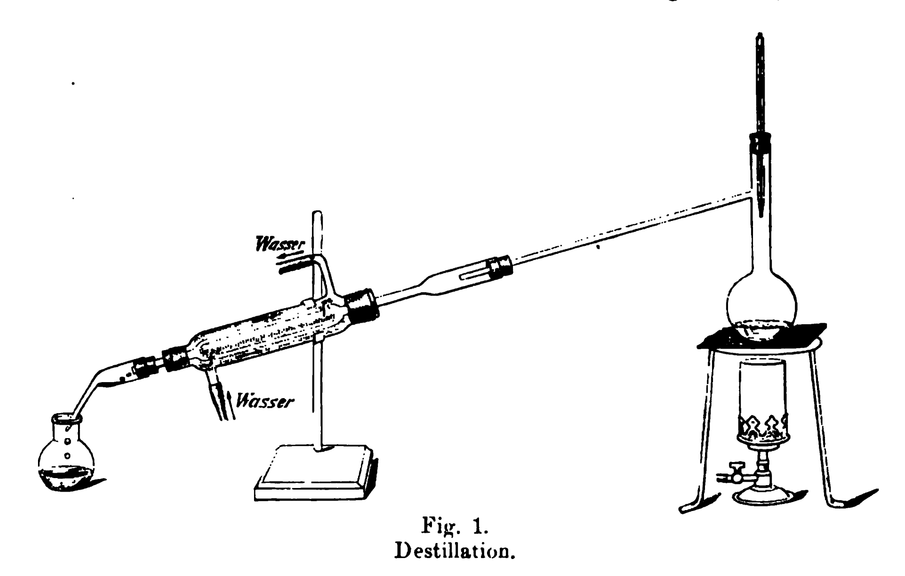


Fig. 1.
Destillation.

wesentlich in zwei vom Zucker durchaus verschiedene Substanzen, Koh und Wasser.

Wie der Schwefel, so nimmt auch das Wasser leicht alle drei Aggregatzustän an. Durch Abkühlung unter 0 ° wird flüssiges Wasser zu Eis, und durch E hitzen auf 100 ° und weitere Wärmezufuhr bildet es innerhalb seiner gan Masse Dämpfe. Letztere machen sich dem Auge nicht bemerkbar, sind ab ihrer Substanz nach dennoch Wasser, denn wenn sie (Fig. 1) durch ein Kühler gehen, an dessen durch fliefsendes Wasser kalt erhaltene Wän sie die ihnen innewohnende Wärme abgeben, so werden sie wieder, was s vor dem Erhitzen waren, nämlich flüssiges Wasser. Die Verdampfung ein Flüssigkeit und die darauf folgende Wiederverflüssigung ihres Dampfes nen man eine **Destillation**. Der Dampf nähert sich dem Zustand eines Gase Letztere Bezeichnung ist jedoch für solche Substanzen vorzubehalten, welc

sich, wie die Luft, erst bei genügender Abkühlung und oft erst nach gleichzeitiger Zusammenpressung in die flüssige Form bringen lassen. — Man werfe auf Wasser, welches sich in einer Schale (Fig. 2) befindet, ein kleines Stück eines eigenartigen, in frischem Zustand silberglänzenden Metalles, des Kaliums. Es schwimmt, indem es Kugelform annimmt, auf dem Wasser umher, umgeben von einer violett leuchtenden Flamme. Während die Kugel sich immer mehr verkleinert, setze man über die Schale eine Glocke, um zu verhüten, daſs bei der zuletzt eintretenden schwachen Explosion brennendes Kalium umhergeschleudert wird. Die Flüssigkeit in der Schale ist nach dem Versuch vom Wasser äuſserlich nicht zu unterscheiden. Aber sie fühlt sich wie eine Seifenlösung an und vermag einen mit rotem Lackmusfarbstoff imprägnierten Papierstreifen zu bläuen. Man bringe sie in den Kolben des Apparates der Fig. 1 und unterwerfe sie, soweit es geht, der Destillation. Das Destillat ist reines Wasser, welches die Farbe des roten Lackmuspapiers unverändert läſst. Dagegen bleibt im Kolben eine pulverförmige, weiſse, nicht metallische Masse zurück, offenbar ein neuer Stoff, welcher seine Entstehung der Zusammenwirkung von Kalium und Wasser verdankt. Er löst sich in Wasser auf, und erst diese Lösung ruft die Farbenveränderung des roten Lackmusfarbstoffes hervor.



Fig. 2.
Kalium auf Wasser.

Einem Stabe weichen Eisens, welches an sich nicht magnetisch ist, kann man diese Eigenschaft mitteilen, wenn man ihn in eine zylindrische Spirale von Kupferdraht legt und die Enden derselben mit den Polen einer galvanischen Batterie verbindet. Nunmehr hält er, obwohl er der Masse nach nicht verändert ist, ein ganzes Bündel eiserner Nägel fest, läſst es aber sofort wieder fallen, sobald man die Verbindung mit den Polen löst. — Wird anderseits Eisen längere Zeit feuchter Luft ausgesetzt, so rostet es, indem es seinen Glanz, seine Härte und seine Festigkeit verliert und in eine braune, leicht zerreibliche Masse übergeht, welche insgesamt schwerer ist als das ursprüngliche Eisen.

Bei diesen vier Paar Versuchen hatte man es mit je einem physikalischen und chemischen Vorgang zu tun. Es ergibt sich deutlich, daſs **bei physikalischen Vorgängen die Stoffe ihre substantielle Natur beibehalten und je nach den äuſseren Einflüssen nur besondere Zustände aufweisen. Dagegen ist bei chemischen Vorgängen der Wechsel der Eigenschaften der Substanzen ein so durchgreifender, daſs ihnen die neu erworbenen Eigenschaften nicht genommen werden können auſser durch besondere chemische Eingriffe, und daſs ihnen der Unerfahrene nicht ansehen kann, wie oder woraus sie entstanden sind.**

Vorgänge chemischer Art kann man tagtäglich beobachten, und solche Beobachtungen sind auch von alters her gemacht worden. Die Luft und das Wasser zerbröckeln die Felsen der Gebirge, so daſs diese in zerkleinerter Form und nach Veränderung ihrer Substanz in die Ebene abgeführt werden. Die aus den Bergen geförderten spröden Erze wandelt der Hüttenmann in duktile

Metalle um. Gewisse Pilze rufen die Erscheinung der Gärung hervor, infolge deren aus stärke- oder zuckerhaltigen Substanzen vielerlei alkoholische Getränke bereitet werden. Andere Pilze leiten die Fäulnis und Verwesung abgestorbener Organismen ein, so daſs neue, meist gasförmige Stoffe entstehen, die ihrerseits in dem groſsen Laboratorium der Natur chemisch weiter verarbeitet werden. Auch das Wachsen und Gedeihen aller lebenden Wesen beruht auf den innerhalb ihrer Organe stattfindenden chemischen Vorgängen.

§ 2.
Merkmale eines chemischen Vorganges.

Um das Wesen eines chemischen Vorganges noch näher kennen zu lernen, betrachte man das Verhalten des Schwefels und des Eisens zu einander. Beide sind in fein pulvrisierter Form käuflich, der Schwefel als Schwefelblumen, das Eisen als ferrum pulveratum. Man mische in einer Reibschale 32 g Schwefelblumen und 56 g Eisenpulver innig durcheinander. Eine Wärmeänderung wird hierbei nicht beobachtet. Das Gemenge ist von grauer Farbe und scheinbar ein neuer Stoff. Indessen ist dasselbe trotz innigsten Mischens nicht *einheitlich*, wie es ein Stoff sein müſste. Denn mit der Lupe lassen sich die Bestandteile deutlich nebeneinander erkennen. *Jeder für sich hat seine Eigenschaften beibehalten* und läſst sich auf Grund derselben leicht wieder abscheiden. Der Schwefel hat das spezifische Gewicht 2, das Eisen das spezifische Gewicht 7,8.[1]) Schüttelt man daher einen Teil des Gemenges beider mit einer indifferenten Flüssigkeit[2]), deren Dichte nahezu gleich derjenigen des Schwefels ist, so setzt sich nach einiger Zeit das grauschwarze Eisen am Boden des Gefäſses ab, während sich der gelbe Schwefel oben ansammelt und sich beim Verbrennen an der Luft durch die bekannte bläuliche Flamme und die Entwicklung eines erstickend riechenden Gases als Schwefel zu erkennen gibt. Auch kann man aus dem trocknen Gemenge das Eisen mittels eines Magneten abscheiden, oder man kann es durch eine Säure, z. B. Salzsäure, welche den Schwefel nicht angreift, in Lösung bringen, wobei sich ein geruchloses, brennbares Gas entwickelt.

Bringt man nunmehr einen Teil des Gemenges, etwa 30 g, in ein Tonschälchen, drückt die Masse fest zusammen und berührt sie in der Mitte mit einer auf Rotglut erhitzten Stricknadel, so beobachtet man sehr bald eine helle Glüherscheinung, die sich von dem erhitzten Punkte schnell durch die ganze Masse verbreitet. Nach dem Erkalten wäge man das Reaktionsprodukt. Sein Gewicht erweist sich gleich dem des angewendeten Gemenges, obwohl sich während des chemischen Vorganges viel Wärme entwickelte, welche sich beim Abkühlen der Luft mitteilte. Das Reaktionsprodukt stellt eine bronzefarbige und in allen Teilen einheitliche Masse dar, in welcher selbst mit dem schärfsten Mikroskop weder Eisen- noch Schwefelteilchen zu erkennen sind.

---

1) d. h. 1 ccm Schwefel wiegt 2 g, 1 ccm Eisen 7,8 g.

2) Eine 60prozentige Lösung von Natriumjodid in Wasser, die das spezifische Gewicht 1,8 hat, ist hierzu geeignet.

Sie hat ein bestimmtes spezifisches Gewicht. Durch Schütteln mit Wasser sowie durch den Magneten lassen sich die Bestandteile nicht mehr voneinander trennen; man könnte sie nur durch die Mitwirkung anderer, chemisch wirkender Substanzen wiedergewinnen. Beim Übergiefsen mit Salzsäure löst sich die Masse völlig auf; zwar entsteht hierbei auch ein brennbares Gas, dasselbe hat aber einen besonderen, unangenehmen Geruch. Das Reaktionsprodukt, Schwefeleisen oder Eisensulfid genannt, ist also ein völlig neuer Stoff mit anderen Eigenschaften, während die Bestandteile ihre charakteristischen Eigenschaften eingebüfst haben.

Dieser Wechsel der Eigenschaften, welcher aus einem chemischen Vorgang folgt, ist durch die Änderung des Energieinhaltes (Leistungsfähigkeit) bedingt, der ursprünglich den Bestandteilen des Gemenges in latenter Form als **chemische Energie** innewohnte. Ein Teil der letzteren ist während des chemischen Vorganges in Gestalt zweier anderer **Energieformen,** nämlich der **Wärme** und des **Lichtes,** ausgetreten, so dafs die restierende chemische Energie verringert ist. Überhaupt ist jeder chemische Vorgang durch eine Änderung der chemischen Energie der aufeinander reagierenden Stoffe gekennzeichnet. Diese Änderung äufsert sich meistens im Freiwerden von Wärme (**exothermischer Vorgang**), seltener in einer Aufnahme von Wärme, die sich dann in chemische Energie verwandelt und so den Energieinhalt des Reaktionsproduktes gegenüber dem der wirksamen Faktoren vermehrt (**endothermischer Vorgang**).

Aufser dem Wechsel der Eigenschaften und der diesen Wechsel bedingenden Energieänderung gibt es noch ein drittes Merkmal, welches einem chemischen Vorgang eigen ist. Dasselbe bezieht sich auf die Gewichtsmengen der Stoffe. Die vorhin festgestellte Tatsache, dafs die Summe der Gewichtsmengen der reagierenden Stoffe gleich ist der Summe der Gewichte der Reaktionsprodukte, gilt ganz allgemein bei chemischen Vorgängen und findet ihren Ausdruck in dem **ersten stöchiometrischen Gesetz der Erhaltung der Materie, nach welchem Substanz weder geschaffen noch vernichtet werden kann.** Aber diesem Gesetz schliefst sich gleich ein zweites an. Die Quantitäten, nach welchen Schwefel und Eisen für obige Versuche gemischt wurden, standen in dem Verhältnis 32:56 oder 4:7. Fügt man dem Gemenge etwas mehr Schwefel bei, so geht dieser Überschufs nicht in das Reaktionsprodukt über, sondern er verbrennt entweder für sich, wie überhaupt der blofse Schwefel beim Erhitzen an der Luft verbrennt, oder er bleibt, wenn das Gemenge im geschlossenen Rohr erhitzt wird, als solcher dem Reaktionsprodukt beigemischt und kann dann durch Schlämmen abgeschieden werden. Wenn anderseits der Eisengehalt des Gemenges vermehrt wird, so bleibt der Überschufs der Eisenmenge ebenfalls aufserhalb des Reaktionsproduktes und läfst sich aus letzterem mit dem Magneten herausziehen. Allgemein gilt **das zweite stöchiometrische Gesetz der konstanten Proportionen, nach welchem zwei (oder mehrere) Stoffe stets nur in einem ganz bestimmten Gewichtsverhältnis aufeinander reagieren.** Dagegen kann das Verhältnis der Bestandteile eines Gemenges ganz beliebig sein.

Noch ein anderes Gemenge möge so behandelt werden wie das aus Schwefel und Eisen. Man reibe 32 g Schwefelblumen mit 200,3 g Quecksilber so lange zusammen, bis das letztere in dem Gemisch möglichst fein verteilt ist. Beim

Erhitzen eines Teiles dieses Gemenges erfolgt die Vereinigung zu Schwefelquecksilber oder Quecksilbersulfid, aber die Wärmeentbindung ist weit geringer als bei der Entstehung des Schwefeleisens. Das schwarze Reaktionsprodukt läfst sich in eine schön rote Form von genau der nämlichen Zusammensetzung überführen. Diese Form des Schwefelquecksilbers heifst Zinnober und ist ein Stoff, der die Verschiedenheit der Eigenschaften der Bestandteile einerseits und des Reaktionsproduktes anderseits noch deutlicher hervortreten läfst, als das Schwefeleisen.

§ 3.

Chemische Verbindungen und chemische Elemente.

Die Versuche des § 2 liefern Beispiele für die **synthetischen Vorgänge**, nach denen aus zwei Stoffen ein neuer Stoff entsteht; und da es exothermische Vorgänge sind, bei denen also der Qualitätenwechsel durch den Wärmeverlust hervorgerufen wird, so läfst sich vermuten, dafs die Reaktionsprodukte wieder in die Bestandteile zerfallen, wenn man die gehörige Wärmemenge von aufsen wieder zuführt. In der Tat trifft die Vermutung zu, nur eignen sich das Eisen- und Quecksilbersulfid sehr wenig zu einem derartigen **analytischen** Versuch. Dagegen haben wir bereits (S. 2) die Zersetzung des Zuckers in Kohlenstoff und Wasser kennen gelernt, und unter der Mitwirkung einer noch höheren Temperatur würde sich zeigen lassen, dafs das Wasser wiederum aus zwei Stoffen, Wasserstoff und Sauerstoff, zusammengesetzt ist, welche beide bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind. Sehr leicht zersetzt sich ferner das unter dem Namen roter Präcipitat bekannte Heilmittel. Erhitzt man etwa 2 g desselben in einem Reagensglas, so lagert sich an den kälteren Teilen des Glases ein Spiegel von Quecksilbertröpfchen ab, und aufserdem füllt sich das Glas mit Sauerstoff an, einem farblosen Gase, welches sich dadurch kennzeichnet, dafs es einen an der Luft nur schwach glimmenden Holzfaden mit lebhafter Flamme verbrennen läfst. Auch die Analyse des braunen, salzartigen Platinchlorids ist durch Erhitzen im Reagensglas leicht ausführbar und liefert aufser einem metallischen Rückstand von Platin ein grünlichgelbes Gas, welches sich durch seinen Geruch und das Vermögen, blaues Lackmuspapier zu bleichen, als Chlor erweist.

Nach den im § 2 erörterten Gesetzen ist es selbstverständlich, dafs bei der Analyse einer bestimmten Menge eines Stoffes das Gewichtsverhältnis der erhaltenen Bestandteile das nämliche ist wie bei der Synthese. Aus den Versuchen, die Zusammensetzung der Stoffe auf dem Wege der Analyse, sei es mit Hilfe der Wärme oder einer anderen Energieform, zu ermitteln, hat sich ergeben, dafs man schliefslich an eine Grenze gelangt, bei welcher die erzielten Bestandteile allen Bemühungen, sie noch weiter zu zerlegen, Trotz bieten. Diese Grenzstoffe nennt man die **chemischen Elemente**. Die Anzahl der bisher aufgefundenen Elemente beläuft sich auf etwa 77 [1]). Sie darf durchaus nicht als abgeschlossen gelten, da einerseits noch andere Elemente entdeckt werden können,

1) s. Tabelle am Schlufs des Buches.

anderseits die Möglichkeit vorliegt, dafs sich infolge genauerer Forschung die Annahme von der elementaren Natur der selteneren Stoffe als falsch erweist.

Man teilt die chemischen Elemente ein in die **Metalle**, welche sich, wie Kalium, Eisen, Quecksilber und Platin, durch einen eigenartigen Glanz, durch ihre Schwere, Hämmerbarkeit, Festigkeit und Schmelzbarkeit sowie durch das Vermögen auszeichnen, die Wärme und die Elektrizität gut zu leiten, und in die **Nichtmetalle**, denen jene Eigenschaften nicht zukommen, wenigstens nicht in demselben Grade. Zu der letzten Gruppe der chemischen Elemente gehören der Sauerstoff, der Wasserstoff, das Chlor, der Schwefel und der Kohlenstoff. Aber jene Einteilung der chemischen Elemente ist, wie die meisten Systeme der Naturdinge, künstlich, weil sich kein durchgreifendes Unterscheidungsmerkmal zwischen Metallen und Nichtmetallen finden läfst, und daher ist auch die Stellung des einen oder anderen Elementes fraglich.

Von den 77 chemischen Elementen sind aber etwa nur 15 von gröfserer Wichtigkeit, sei es, weil sie an dem Aufbau der Erdrinde bedeutenderen Anteil haben, sei es, weil sich aus ihnen die grofse Mannigfaltigkeit der Stoffe zusammensetzt, mit denen wir es gewöhnlich zu tun haben.

§ 4.

Die chemische Affinität.

Alle Stoffe, denen wir begegnen, sind entweder **chemische Elemente** oder **chemische Verbindungen** der letzteren. Obwohl die chemischen Verbindungen aufserordentlich variieren, so beteiligen sich doch an dem Aufbau einer solchen Verbindung nur wenige, meistens zwei oder drei, seltener schon vier oder wenig mehr Elemente. Man mufs annehmen, dafs unter den Elementen ein gewisses Bestreben besteht, eine Verbindung einzugehen und in derselben mit einer gewissen Zähigkeit zu verharren, bis die Vereinigung unter dem Einflufs irgend einer Energieform oder irgend welcher fremden Stoffe gelöst wird. Jenes Vereinigungsbestreben hat man **Affinität** oder **chemische Verwandtschaft** genannt, eine ungünstig gewählte Bezeichnung, weil gerade solche Elemente, die in ihrem Wesen am meisten voneinander abweichen, am leichtesten Verbindungen eingehen. Auch zwischen den Verbindungen untereinander mufs eine Affinität bestehen. Dafs die Affinität unter den verschiedensten Stoffen dem Grade nach sehr verschieden ist, ist eine Forderung, zu welcher die Mannigfaltigkeit der chemischen Umsetzungen berechtigt. Leider ist das Wesen der Affinität des näheren noch zu wenig bekannt, insbesondere fehlt es an einer allgemeinen Methode, sie zahlengemäfs zu messen. Den besten Anhalt zu ihrer Beurteilung bietet einstweilen der Grad der **Geschwindigkeit**, mit welcher sich der chemische Vorgang vollzieht.

Von der magnetischen und elektrischen Kraft sowie der Schwerkraft unterscheidet sich die Affinität dadurch, dafs sie nicht in die Ferne wirkt. Sie setzt also, wenn sie sich äufsern soll, eine direkte Berührung der Stoffe voraus. Die festen Elemente Jod und Phosphor brauchen sich bei gewöhnlicher Temperatur nur in wenigen Punkten zu berühren, wenn die Vereinigung beider,

die unter lebhafter Lichtentwicklung vor sich geht, erfolgen soll. Schwefel und Eisen mufs man innig mischen und das Gemisch wenigstens an einer Stelle bis zu einem gewissen Grade erhitzen, um Schwefeleisen zu erhalten. Das bekannte Brausepulver ist ein inniges Gemisch von Weinsäure und Bullrichs Salz. Will man sich hiermit das moussierende Getränk bereiten, so fügt man Wasser hinzu, dessen Wirkung darin besteht, dafs es die beiden Stoffe auflöst und dadurch einander noch viel näher bringt, als es durch mechanisches Zusammenreiben möglich ist. Aus diesen Beispielen geht hervor, dafs man sich mannigfacher Mittel bedienen kann, die Affinität der Stoffe zu unterstützen, um den chemischen Vorgang zwischen ihnen einzuleiten.

§ 5.

Aufgabe der Chemie.

Die Chemie hat die Aufgabe, die verschiedensten Dinge, Elemente oder Verbindungen, nach ihren Eigenschaften, besonders nach ihrer stofflichen Natur zu erforschen, ferner die Erscheinungen, namentlich die Quantitäts- und Energieänderungen, zu beobachten, die bei der chemischen Aufeinanderwirkung der Stoffe eintreten, und endlich das Wesen der Reaktionsprodukte zu ermitteln. Ihr Gebiet ist also ein aufserordentlich weites, und daher zerfällt sie in einzelne Teile. Die **reine Chemie** arbeitet lediglich von wissenschaftlichem Standpunkt. Den Kohlenstoff und seine zahllosen Verbindungen scheidet sie als das Gebiet der **organischen Chemie** von dem Gebiet der **anorganischen Chemie** ab, in welcher die übrigen Elemente behandelt werden. Die **angewandte Chemie** hat die praktische Verwendung der chemischen Kenntnisse zum Ziel. Sie zerfällt in viele Unterabteilungen, von denen die **Metallurgie** und **chemische Technologie**, die **landwirtschaftliche**, **pharmaceutische**, **physiologische** und **medizinische Chemie** hervorzuheben sind.

Im folgenden beschränken wir uns auf die wichtigsten Ergebnisse der Chemie sowohl der reinen als der angewandten.

Anorganische Chemie.

A. Nichtmetalle.

§ 6.

Die Luft.

Dafs die Luft ein Körper ist, kann keinem Zweifel mehr unterliegen, wenn man sich vergegenwärtigt, dafs der Sturmwind Bäume zu entwurzeln vermag. Auch die allgemeine Eigenschaft der Körper, schwer zu sein, kommt der Luft zu. Beruhen doch hierauf bekannte Erscheinungen, wie das Steigen des Wassers in den gewöhnlichen Saugpumpen und das Schwanken des Quecksilbers im Barometerrohr. Saugt man die Luft aus der 1 *l* grofsen Flasche A (Fig. 3) mit dem Munde soweit als möglich aus, schliefst den Hahn B und tariert den Apparat auf einer Wage, so hört man beim Öffnen des Hahnes B die Luft wieder einströmen und beobachtet, dafs sich sofort der Wagebalken nach der Seite neigt, auf welcher sich die Flasche befindet. Würde man mittels einer Luftpumpe die Flasche A völlig evakuieren, so liefse sich zeigen, dafs 1 *l* Luft bei 0^0 und 760 mm Barometerstand 1,293 g wiegt.

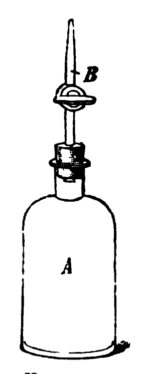


Fig. Nachweis, dafs die Luft schwer ist.

Aus welchen Stoffen besteht die Luft? Ihre chemische Wirkung in der Natur ist zwar vielfach deutlich bemerkbar, wie die Verwitterung der Gesteine und die Fäulnis abgestorbener Organismen dartut. Aber sehen wir von diesen verwickelten Vorgängen ab und betrachten das Verhalten der Luft gegen elementare Stoffe, zunächst gegen die Metalle! Die Edelmetalle Gold und Platin läfst sie unverändert, selbst in der Hitze. Auch das Silber behält seine blanke Oberfläche, wenn die Luft rein ist, stets bei. Dagegen büfsen mit der Zeit schon Quecksilber und Kupfer ihren Metallglanz ein, schneller, wenn man sie erhitzt. Wird das Quecksilber tagelang bei Zutritt der Luft einer nahe seinem Siedepunkt liegenden Temperatur ausgesetzt, so zeigt es sich mit einer

Schicht eines roten Pulvers bedeckt. Dünne, blanke Kupferfolie falte man mehrfach zusammen und bringe sie in die Flamme des Bunsenbrenners. Die Oberfläche des Metalls wird zunächst dunkelrot und glanzlos, und nach weiterem Erhitzen bemerkt man eine schwarze Schicht, welche beim Biegen leicht abbröckelt. Es sind also zwei verschiedene Kupferverbindungen entstanden; und dafs deren Vorhandensein nicht der Hitze allein, sondern der Mitwirkung der Luft zuzuschreiben ist, sieht man, wenn man die Kupferfolie aufwickelt, sofort ein, denn die inneren, vor Luft geschützten Oberflächen sind blank geblieben. Geschmolzenes Blei verhält sich ähnlich dem Quecksilber, nur macht sich hier die gelbrote, pulvrige Masse schon nach wenigen Minuten bemerkbar. Auf dem Eisen entsteht die bekannte braunrote Rostmasse schon bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar um so schneller, je feuchter die Luft ist.

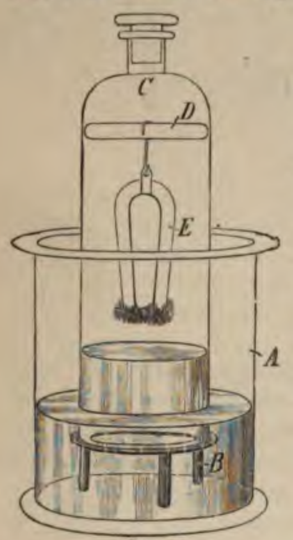


Fig. 4.
Eisenpulver verbrennt in der Luft.

Alle die pulvrigen Massen, welche sich auf jenen Metallen bildeten, müssen chemische Verbindungen der Metalle mit Stoffen sein, welche aus der Luft stammen und infolge der Reaktion den gasförmigen Zustand aufgegeben haben. Dann aber mufs das Gewicht jener Metalle infolge der Veränderung durch die Luft zunehmen. In der Tat läfst sich diese Erscheinung am Eisen leicht beobachten. An einer Wage hänge man einen Hufeisenmagneten auf, versehe seine Pole durch Eintauchen in feinstes Eisenpulver mit einem Eisenbart und bringe die Wage ins Gleichgewicht. Erhitzt man nun kurze Zeit mit der Flamme einer Kerze eine Stelle jenes Eisenbartes, so erfolgt die chemische Verbindung unter Glimmen durch die ganze Masse desselben, und die Wageschale senkt sich allmählich. Die blauschwarze Masse, in welche das Eisen übergeht, ist zwar nicht mit dem Rost identisch, verdankt aber ihre Entstehung derselben Ursache wie der Rost. Sie gleicht dem sogenannten Hammerschlag, welcher sich beim Schmieden des glühenden Eisens von dessen Oberfläche in Schuppenform ablöst.

Um aber festzustellen, ob sich die Luft als Ganzes, oder ob sich nur ein Teil derselben an jenen Reaktionen beteiligt, stelle man folgenden Versuch an. Auf den Boden des etwa zu einem Drittel mit Wasser gefüllten Behälters A (Fig. 4) setze man den Dreifufs B und auf denselben die tubulierte Glocke C, in welcher an dem eingeklemmten Holzstab D der mit einem Eisenbart versehene Hufeisenmagnet E befestigt ist. Man zünde das Eisenpulver mittels eines durch den Tubus zu steckenden glühenden Drahtes an und setze den Glasstöpsel auf. Nach einiger Zeit hört das Eisenpulver auf zu glimmen, obwohl noch ein grofser Teil desselben unverändert ist, und das Wasser steigt in der Glocke zu einem Fünftel der Höhe derselben empor. Mithin sind in der Luft mindestens zwei Gase vorhanden, von denen das eine, welches ungefähr den fünften Teil des Luftvolumens einnimmt, mit den Metallen eine feste Ver-

bindung eingeht. Dieser Teil der Luft heiſst **Sauerstoff** oder **Oxygenium**, und daher nennt man jene Metallverbindungen **Oxyde**. Der Sauerstoff ist ein gasförmiges Element. Der in der Glocke noch verbliebene Rest der Luft ist ebenfalls elementarer Natur und heiſst **Stickstoff**, weil eine brennende Kerze, welche man in die Glocke einsenkt, nachdem man den Behälter A ganz mit Wasser gefüllt hat, erlischt. Führt man in einen Raum 1 Volumen Sauerstoff und 4 Volumen Stickstoff zusammen, so nimmt man keinerlei Energieänderung wahr. Beide Gase wirken also chemisch nicht auf einander ein, sondern mischen sich nur, und in der Tat verhält sich dieses Gasgemisch wie die gewöhnliche Luft.

Weit lebhafter geht die Vereinigung des Zinks und Magnesiums mit dem Sauerstoff von statten. Dünne Zinkdrehspäne lassen sich in der Flamme des Bunsenbrenners anzünden und ergeben unter lebhafter Lichterscheinung ein weiſses Oxyd. Die infolge der Oxydation des Zinks entbundene Wärme reicht also aus, um das Oxyd bis auf die hohe Temperatur zu erhitzen, bei welcher dasselbe Licht ausstrahlt. Eine solche von groſser Wärme- und Lichtentwicklung begleitete Oxydation nennt man eine **Verbrennung**. Wie Zink verbrennt auch das in Bandform käufliche Metall **Magnesium**, nur mit noch gröſserem Glanz. In dem Kork a der in fünf gleiche Teile geteilten, 1 *l* groſsen Flasche (Fig. 5) ist nach unten eine Stricknadel eingebohrt, und um dieselbe eine etwa 0,5 g schwere Magnesiumspirale befestigt. Man zünde sie an, senke sie sogleich in die Flasche, drücke den Kork a fest ein und schlieſse den Hahn b. Unter blendender Lichtentwicklung verbrennt das Magnesium zu einem weiſsen Oxyd bis auf den kleinen Rest von 0,074 g. Nach dem Erkalten der Flasche öffne man den Hahn b, die Luft dringt schnell in den teilweise evakuierten Raum ein und bringt hierbei die mit dem Hahn b verbundene Zungenpfeife d (a-Pfeife der Musiker) zum Tönen. Wenn man den Apparat vor dem Anzünden des Magnesiums auf der Wage tariert, so läſst sich das Gewicht des gebundenen Sauerstoffs zu 0,28 g ermitteln. Oder wenn man die Pfeife d entfernt und nach dem Erkalten der Flasche den Hahn b unter Wasser öffnet, so füllt letzteres ein Fünftel des Flascheninhalts aus.

Fig. 5. Verbrauch des Luftsauerstoffes durch brennendes Magnesium.

Diese Versuche haben nicht bloſs die Zusammensetzung der Luft dargetan, sondern eine Reihe von Metallen vorgeführt, deren Bestreben, sich mit Sauerstoff zu verbinden, vom Quecksilber bis zum Magnesium ansteigt.

Unter den Nichtmetallen zeichnet sich besonders der Phosphor durch sein hohes Oxydationsbestreben aus, infolgedessen er bei Luftabschluſs, meist unter Wasser, aufbewahrt wird. Man bringe in ein auf einer Glasplatte befindliches Tonschälchen etwas abgetrockneten Phosphor. Schon beim Berühren desselben mit einem auf 60° erwärmten Glasstabe erfolgt die Zündung und lebhafte Verbrennung. Setzt man über das Schälchen eine Glocke, so schlägt sich an deren Wänden das weiſse, schneeähnliche Phosphorpentoxyd nieder. Dasselbe löst sich leicht in Wasser auf. Die Auflösung rötet die blaue Lackmuslösung, ein Merkmal, welches allen löslichen Säuren zukommt. Daher ist die Bezeichnung

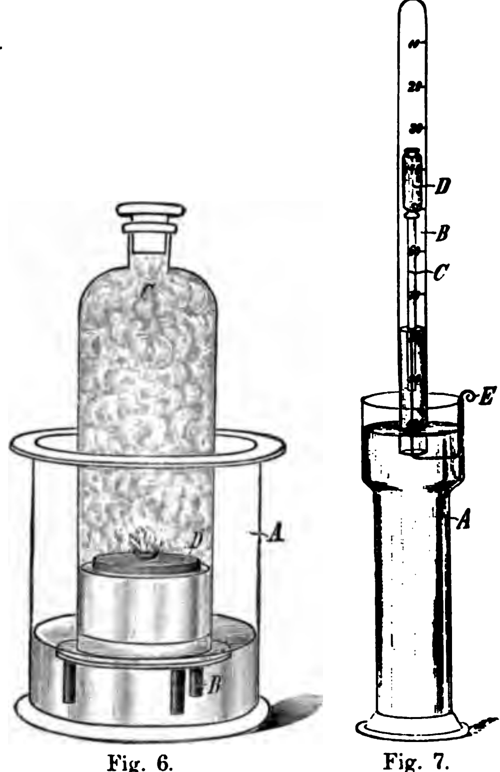


Fig. 6.
Phosphor verbrennt in der Luft.

Fig. 7.
Analyse der Luft mittels des Phosphors.

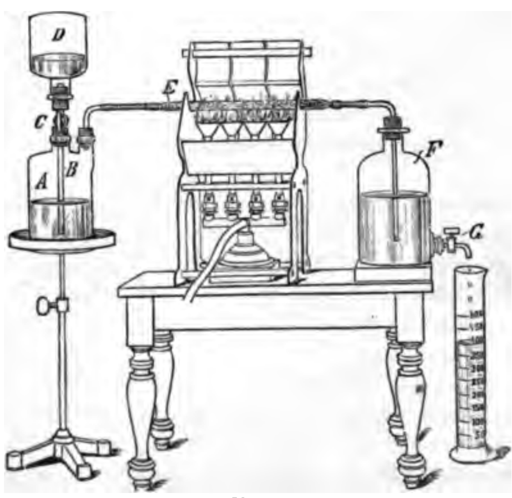


Fig. 8.
Analyse der Luft mittels des Kupfers.

„Oxygenium“ d. h. „Säureerzeuger“ gerechtfertigt, wenn auch nicht in allen Säuren Sauerstoff enthalten ist. Geht die Verbrennung des Phosphors in einem abgeschlossenen Luftquantum vor sich (Fig. 6), so ist der Erfolg wie im Versuch Fig. 4.

Der Phosphor vermag sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu dem ebenfalls in Wasser löslichen Phosphortrioxyd zu oxydieren, und da dieser Vorgang schnell genug und so vollständig von statten geht, daſs aus einem abgegrenzten Luftvolumen sämtlicher Sauerstoff gebunden wird, so kann man mittels des Apparates Fig. 7 das Verhältnis von Sauerstoff und Stickstoff genauer feststellen. Aus dem Kropfzylinder A steigt das Wasser in dem in Kubikcentimeter eingeteilten Eudiometerrohr infolge der Sauerstoffaufnahme seitens des Phosphorzylinders C bis zum Teilstrich 790 in die Höhe, so daſs das Volumverhältnis von Sauerstoff und Stickstoff 21 : 79 beträgt.

Dasselbe Ergebnis liefert auch der folgende Versuch (Fig. 8), der gleichzeitig dartut, wie man gröſsere Mengen von Stickstoff aus der Luft gewinnen kann. Der auf dem Tellerstativ stehende Apparat stellt einen Gasometer dar. A ist eine zweihalsige Flasche. In dem mittleren Tubus ist der Glashahn C befestigt, dessen Röhre B sich nach unten bis auf den Boden der Flasche A verlängert. Oben steht er mit dem Behälter D in Verbindung. Der seitliche Tubus trägt ein Ab-

leitungsrohr. An dasselbe schliefst sich die mit blanken Kupferdrähten gefüllte, schwer schmelzbare Röhre E an, welche in einem Flammofen erhitzt wird. Auf E folgt die Flasche F. Sie ist ganz mit Wasser gefüllt. Die Flasche A enthalte nur Luft, und D enthalte $^1/_2$ l Wasser. Öffnet man den Hahn G, während der Hahn C geschlossen ist, so tröpfelt aus G anfangs nur wenig Wasser heraus. Nunmehr öffnet man auch den Hahn C. Während das Wasser aus D nach A fliefst, streicht über das erhitzte Kupfer $^1/_2$ l Luft hinweg. Aus G fliefst aber nur eine Wassermenge von 395 ccm in das Mefsgefäfs ab, nämlich so viel, als das Volumen des sich in F ansammelnden Stickstoffs beträgt. Das Verhältnis des Sauerstoff- und Stickstoffvolumens ist also 105 : 395 oder 21 : 79. Um gröfsere Mengen Stickstoff in F anzusammeln, hat man nur nötig, die Verbindung zwischen E und dem Gasometer zu lösen.

Die Luft enthält in geringerer und meist schwankender Menge noch andere Bestandteile, von denen später die Rede sein wird.

§ 7.

Der Sauerstoff, Oxygenium.

Die Luft bietet uns reichliche Mengen von Sauerstoff dar, freilich vermischt mit noch gröfseren Mengen von Stickstoff. Wollte man den Sauerstoff direkt aus der Luft rein gewinnen, so wäre ein Stoff zu Hilfe zu nehmen, der, sei es mit oder ohne Wärmezufuhr, den Stickstoff bindet, nicht aber den Sauerstoff

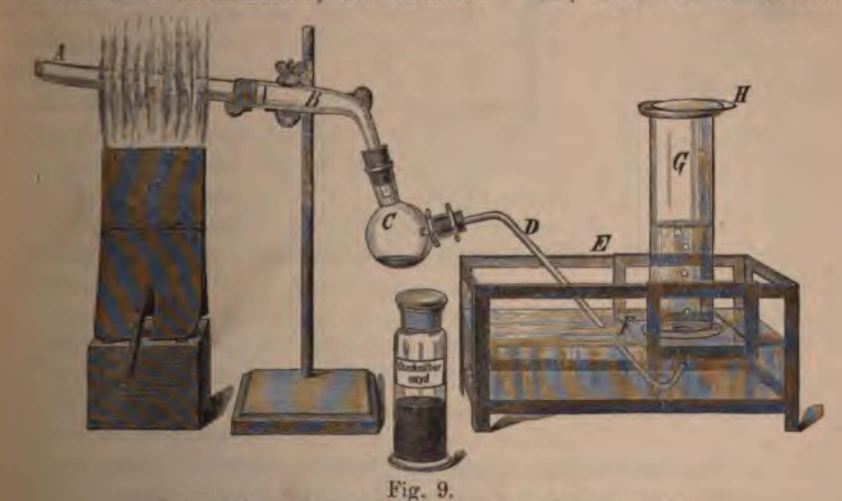


Fig. 9.
Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd.

Ein solcher Stoff steht nicht zur Verfügung. Dagegen ist S. 9 erörtert, dafs sich das Quecksilber unterhalb seiner Siedhitze mit dem Sauerstoff der Luft zu r o t e m Q u e c k s i l b e r o x y d verbindet, und dieses zersetzt sich wieder in seine Bestandteile, wenn es für sich auf 630 ° erhitzt wird. Man kann daher den Sauerstoff darstellen, wenn man die teilweise mit rotem Quecksilberoxyd gefüllte Porzellanröhre

A (Fig. 9) der Hitze eines kräftigen Breitbrenners aussetzt, die Quecksilberdämpfe sich in der Vorlage C, welche sich an den Vorstoſs B anschlieſst, kondensieren läſst und das aus dem Gasentbindungsrohr D entweichende Gas mittels der pneumatischen Wanne E in dem mit Wasser gefüllten, auf der Brücke F stehenden Zylinder G auffängt. Mit der Deckplatte H verschlieſst man den Zylinder, ehe man ihn aus der Wanne heraushebt.

Indessen hat diese Methode nur historisches Interesse. Bequemer erhält man den Sauerstoff durch Zersetzung des Kaliumchlorats, einer blättrigen Salzmasse, welche aus den Elementen Kalium, Chlor und Sauerstoff besteht und durch seine Anwendung gegen Halsentzündung unter dem Namen Kali chloricum bekannt ist. Eine kleine Menge Kaliumchlorat erhitze man im Reagensglas; sie schmilzt, und von 350° an entweicht unter Aufschäumen der Sauerstoff, welcher den ihm entgegengehaltenen, glimmenden Holzfaden sofort entflammt. Im Glas bleibt die nur noch Kalium und Chlor enthaltende Salzmasse des Kaliumchlorids zurück. Sie unterscheidet sich vom Kaliumchlorat dadurch, daſs ihre wäſsrige Lösung mit einer Höllensteinlösung einen weiſsen Niederschlag gibt, was das Kaliumchlorat nicht tut.

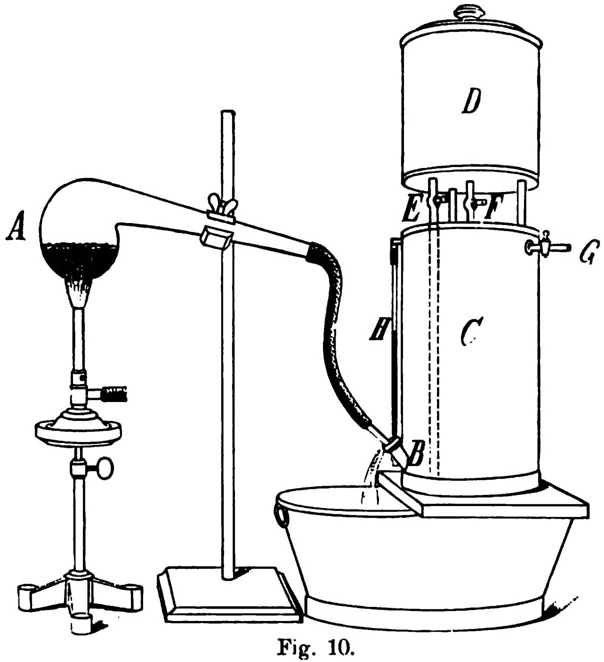


Fig. 10.
Darstellung des Sauerstoffs aus Kaliumchlorat.

Es ist nun eine höchst auffällige Tatsache, daſs die Sauerstoffentbindung aus dem Kaliumchlorat beschleunigt wird und schon bei 200° sehr lebhaft ist, wenn man dem Salz das als Braunstein bekannte Mangansuperoxyd in Pulverform beimischt, und daſs letzteres nach dem Vorgang sich völlig unverändert erweist, wie wenn es nur durch seine Gegenwart gewirkt hätte. Stoffe von dieser Wirkungsweise des Braunsteins heiſsen **Katalysatoren**, und die Erscheinung der Beschleunigung eines chemischen Vorganges durch die bloſse Gegenwart derselben heiſst **Katalyse**.

In die Retorte A (Fig. 10) bringe man ein Gemisch von 150 g Kaliumchloratkrystallen, 90 g Braunstein (nicht mit Kohlepulver verwechseln!) und 60 g Kaliumchlorid, erhitze sie mit einem Argandbrenner (in der Figur ist ein Bunsenbrenner gezeichnet) und leite den Sauerstoff in den geöffneten Tubus B

eines Gasometers, dessen Konstruktion im wesentlichen aus der Fig. 8 bekannt ist. Das Wasser, welches vor dem Versuch den Behälter C völlig anfüllt und in den letzteren aus dem Behälter D hineinflofs, als der Tubus B noch geschlossen, und die Hähne E, F und G geöffnet waren, wird nun, wo diese geschlossen, und der Tubus B geöffnet ist, von dem Sauerstoff verdrängt. Für 40 *l* ausfliefsenden Wassers treten ebensoviel Liter Sauerstoff ein. Will man dem Gasometer Gas entnehmen, so schliefst man den Tubus B, füllt Wasser in den Behälter D und öffnet den Hahn E. Aus dem Hahn G strömt, wenn man ihn öffnet, der Sauerstoff aus. Das Volumen des ausgetretenen Gases kann an dem Wasserstandsrohr H abgelesen werden.

Diese Aufsammlungsmethode setzt voraus, dafs sich der Sauerstoff im Wasser nur wenig löst. In der Tat lösen oder absorbieren 100 ccm Wasser bei 15° nur 2,3 ccm, bei 0° 4,1 ccm Sauerstoff.

Seit einigen Jahren kommt der Sauerstoff in komprimierter Form in den Handel. Er ist in zylindrischen Stahlbomben von 5 oder 10 *l* Inhalt auf 100 Atmosphären zusammengeprefst, so dafs man dem Behälter 500 bezw. 1000 *l* Gas von gewöhnlichem Druck entnehmen kann. Die Methoden, nach welchen dieser Sauerstoff fabrikmäfsig gewonnen werden kann, werden später auseinandergesetzt. Einige derselben beruhen, wie es der Versuch mit dem Quecksilberoxyd veranschaulicht, darauf, dafs ein festes Oxyd unter gewissen Bedingungen aus der Luft noch mehr Sauerstoff chemisch bindet und den letzteren unter anderen Bedingungen wieder abgibt.

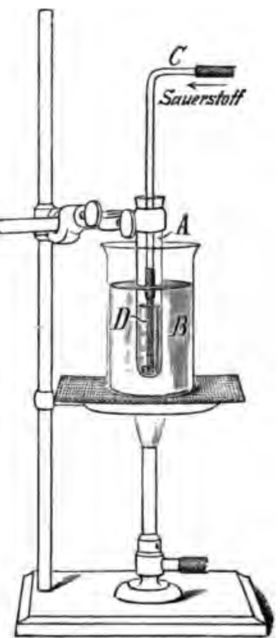


Fig. 11.
Verbrennung des Phosphors unter Wasser.

Der Sauerstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas. Auch auf die Geschmacksnerven ist er wirkungslos. Er geht mit fast allen chemischen Elementen Verbindungen ein, und zwar in der Regel direkt und meistens unter Entbindung so grofser Wärme, dafs die Vorgänge der Oxydation unter Lichterscheinung erfolgen. Zur Verbrennung eines brennbaren Elementes und überhaupt eines jeden brennbaren Stoffes ist aufser der Gegenwart des brennbaren Stoffs und des Sauerstoffs nur noch erforderlich, dafs dem brennbaren Stoff die ihm entsprechende Entzündungstemperatur erteilt wird. Recht deutlich zeigt sich dies bei folgenden Versuchen, welche das Wesen der Verbrennung noch näher kennzeichnen.

Ein gröfseres Reagensglas (Fig. 11) enthält etwas Wasser und ein erbsengrofses Stück Phosphor. Es befindet sich in dem ebenfalls mit Wasser versehenen Becherglase B. Durch die Glasröhre C, welcher ein Stück Messingrohr angefügt ist, leite man bis auf den Grund des Glases A Sauerstoff. Der Phosphor verbrennt noch nicht. Dagegen erfolgt seine Verbrennung mit Flammenerscheinung selbst unter Wasser, sobald ihm die Temperatur von 60°

erteilt ist; und ist ein kleiner Teil des Phosphors verbrannt, so zeigt die Flüs
des Glases A eine saure Reaktion d. h. sie rötet den blauen Lackmusfa



Fig. 12.
Phosphor verbrennt im Sauerstoff.

In die 2 *l* grofse, mit trocknem Sauerstoff g
Flasche D (Fig. 12) senke man den ein kleines
brennenden Phosphor enthaltenden eisernen Löf
dessen Stiel durch den mit einer tiefen Längsrinne
sehenen Kork A und den breiten Holzdeckel C g
ist. In reinem Sauerstoff ist die Verbrennun
Phosphors noch weit lebhafter als in der Luft
geht rasch von statten und unter äufserst blendender
erscheinung. Obwohl nämlich das Quantum de
werdenden Verbrennungswärme genau ebenso gr
wie wenn die gleiche Phosphormenge in der Luft verb
so ist doch die Verbrennungstemperatur eine weit
und infolgedessen die Lichtstrahlung eine bedeute
während beim Verbrennen in der Luft die grofse
des Luftstickstoffs, weil sie mit erhitzt werden mu
Verbrennungstemperatur herabdrückt.

Auch die Verbrennung des Schwefels, einerse
der Luft, anderseits im Sauerstoff, zeigt entspre
Unterschiede in der Lichtintensität. Zu bemerk
hier, dafs das Verbrennungsprodukt des Schwefels
förmig und farblos ist. Dasselbe macht sich aber
seine Hustenreizwirkungen sehr wohl bemerkba
hat mit dem Phosphorpentoxyd die Eigenschaft g
sam, sich mit Wasser zu einer sauer reagierenden F
keit zu verbinden. Man fülle den mit den beiden
B und C (Fig. 13.) ausgestatteten Kolben A, d
dem Rande des mit blauer Lackmuslösung vers
Gefäfses F ruht, mit Sauerstoff und senke den im
D befestigten eisernen Löffel E, welcher bren
Schwefel enthält, in A ein. In dem Mafse, wie der Sc
verbrennt, steigt die Lackmuslösung in dem
aufwärts und füllt denselben, sich rot färbend, fas
aus, falls man den Kolben A von Zeit zu Zeit hor
bewegt und den Löffel E allmählich emporzieht.

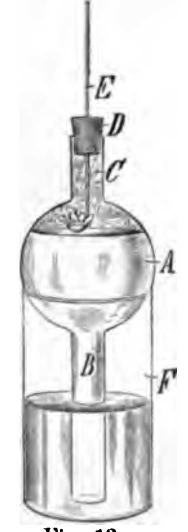


Fig. 13.
Verbrennung des Schwefels im Sauerstoff.

Die Entzündungstemperatur des Schwefels li
260 ^{0}, die des Kohlenstoffs noch höher. Darauf
die Beständigkeit beider an der Luft und die Mögl
ihres Vorkommens in der Natur. Da die Verbren
wärme des Kohlenstoffs die für den Haushalt u
Industrie wichtigste Energiequelle ist, so
Verbrennungsversuch mit Kohlenstoff besonders am
Durch das mit Holzkohlestückchen gefüllte Ku
A (Fig. 14) leite man Sauerstoff und führe ihn
in ein Kelchglas B, welches Wasser enthält.

Verbrennung erfolgt noch nicht. Erst mufs die Kohle durch Erhitzen des Kugelrohrs auf die Entzündungstemperatur gebracht werden. Alsdann verbrennt sie, ohne dafs man die Kugelröhre noch weiter zu erhitzen braucht. Aber die Kohle bildet keine Flamme, sondern sie glüht nur, und dieses Glühen wird bis zur hellsten Weifsglut gesteigert, wenn man durch Verstärkung der Sauerstoffzufuhr die Verbrennung beschleunigt. Das entstehende Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas, welches sich etwas in Wasser löst und demselben, ebenso wie es die Oxyde des Phosphors und des Schwefels tun, eine saure Reaktion erteilt. Es hat die besondere Eigentümlichkeit, in Kalkwasser, dem Filtrat des mit gelöschtem Kalk geschüttelten Wassers, einen weifsen Niederschlag zu erzeugen, wie man leicht sieht, wenn man das Wasser des Kelchglases B durch Kalkwasser ersetzt. Führt man die Verbrennung bis zum letzten Kohleteilchen fort, so bleibt im Kugelrohr nur eine kleine Menge Asche zurück.

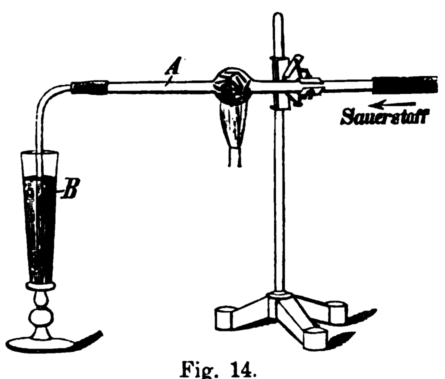


Fig. 14.
Verbrennung der Holzkohle im Sauerstoff.

Der Versuch erläutert das Wesentliche der Konstruktion eines gewöhnlichen Zimmerofens. Die Kohlen liegen hier auf Roststäben, zwischen denen die zur Verbrennung nötige Luft eintritt und die Verbrennung nach dem Anzünden der Kohlen dauernd unterhält. Die Asche fällt in den unter dem Rost befindlichen Aschenkasten. Die natürlichen Kohlen, Steinkohle und Braunkohle, verbrennen, wie später erörtert wird, mit Flamme. Die Verbrennungswärme wird zum grossen Teil an den über dem Feuerraum angebrachten Heizkörper abgegeben. Der andere Teil steigt mit den heifsen Verbrennungsgasen in den hinter dem Ofen stehenden Schornstein, welcher infolgedessen frische Luft zwischen den Roststäben dauernd ansaugt.

Der Versuch Fig. 14 macht aber auch die Prinzipien des Feuerlöschens verständlich. Ein Feuer wird auf dreifache Weise gelöscht: 1. indem man den brennenden Körper (Gebäude) niederreifst, 2. indem man die Luftzufuhr absperrt, sei es durch Bedecken des brennenden Körpers mit Sand, sei es durch Hineinwerfen von Feuerlöschbomben, 3. indem man den brennenden Körper abkühlt, was meistens durch Bespritzen mit kaltem Wasser erreicht wird.

Wie der Kohlenstoff ergibt auch der Wasserstoff beim Verbrennen ein nicht sichtbares Verbrennungsprodukt, nämlich Wasserdampf, und daher ist man gewöhnlich der Meinung, dafs Leuchtgas, Petroleum und Stearin, welche Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, durch die Verbrennung vernichtet würden. Zwar werden sie durch die Verbrennung in Stoffe übergeführt, die man nicht noch einmal verbrennen kann, aber nach dem Gesetz der Erhaltung der Materie mufs die Gesamtheit der Verbrennungsprodukte (Kohlendioxyd und Wasserdampf) um das Gewicht des aus der Luft verbrauchten Sauerstoffs schwerer sein als das Gewicht der Brenn-



Fig. 15.
Zum Beweise, dafs die Verbrennungsprodukte schwerer sind als die Kerze.

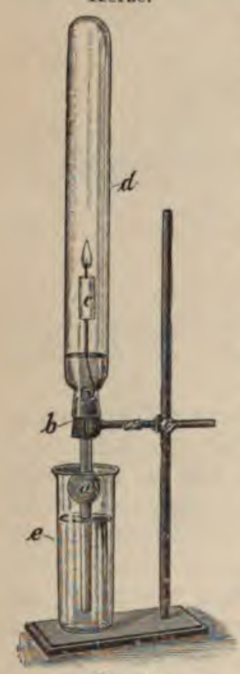


Fig. 16.
Beweis, dafs beim Verbrennen einer Kerze ein Teil der Luft verbraucht wird.

stoffe vor der Verbrennung. Um dies zu dem
setze man den aus der Fig. 15 erkennbaren
auf die Wage. Auf dem oberen Rande des
hängt ein Korb aus Drahtgewebe, welcher N
enthält, eine Masse, welche beiderlei Verbren
dukte absorbiert. Dafs aber eine Kerzenfl
folge der Verbrennung den Sauerstoff der Lu
lich verbraucht, zeigt der Apparat Fig. 1
Konstruktion ohne weiteres ersichtlich ist.

Die Versuche dieses Paragraphen führten
brennungen einiger Nichtmetalle vor. Für die
Erörterungen ist es nötig, noch die Erscheinunge
brennung zweier Metalle, des Natriums und d
kennen zu lernen. Ein Stückchen Natrium erhi
einem Kugelrohr und leite Sauerstoff darüber.
verbrennt mit glänzendem Licht. Das feste, w
setzt sich an der Wand der Kugel ab. Es verbindet
zischendem Geräusch mit Wasser und ergibt ei
welche eine **Base** enthält, d. h. einen Stoff
die durch Säuren rot gefärbte Lackmuslösu
bläut. — Das kompakte Eisen verbrennt an
nur bei sehr hoher Temperatur, wie sie durc
her angewendeten Mittel nicht erreicht wird.
läfst sich die Verbrennung des Eisens aus
erörterten Gründen in reinem Sauerstoff er
In dem Glasgefäfs A (Fig 17) befindet si
Wasser und eine mit Wasser gefüllte Porzella
Eine etwa 3 *l* grofse Glocke C wird über d
gesetzt. Die Luft in der Glocke wird durch
den man längere Zeit durch den Tubus einle
drängt. Dann setze man auf den Tubus einen
kurzen Stück einer weiten Glasröhre D versehe
in welchen eine ausgeglühte, dünne, etwa 3
Uhrfeder E (Stahl) eingedrückt ist. An de
Ende der letzteren ist etwas Ölkitt befestig
man nun einen dicken glühenden Eisendraht
Glasrohr D bis an den Kitt hinab, so entzi
derselbe sofort. Seine Flamme überträgt die
das Eisen, und dieses verbrennt unter prächtige
sprühen zu einem braunen, in Wasser unlöslic
Eisenrost ähnlichen Oxyd, welches sich zun
der Wand der Glocke absetzt, zum Teil in
schmolzener Kugeln in das Wasser der Porz
fällt.

§ 8.

Das Gewicht des Sauerstoffs und die Gasgesetze.

Nach dem Gesetz der konstanten Proportionen (S. 5) treten die Elemente zu einer chemischen Verbindung stets nach einem ganz bestimmten Gewichtsverhältnis zusammen. In diesem Verhältnis macht auch die Analyse sie wieder frei. Es mufs demnach 1 g Kaliumchlorat eine bestimmte Menge Sauerstoff liefern, und diese Gasmenge mufs einen bestimmten Raum einnehmen.

Es lassen sich diese Gröfsen leicht durch den Versuch ermitteln. Das starkwandige Reagensglas A (Fig. 18) enthält 1 g reines Kaliumchlorat und ist

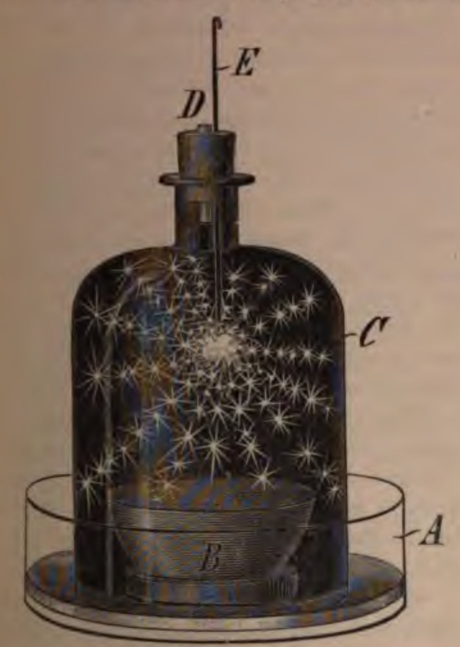


Fig. 17.
Eine Uhrfeder verbrennt im Sauerstoff.

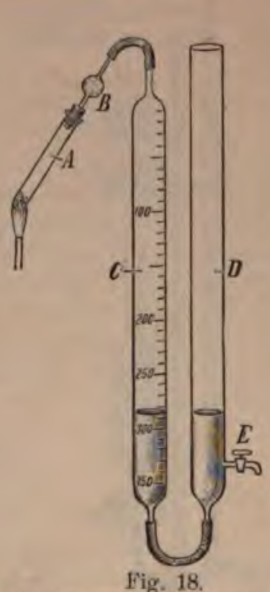


Fig. 18.
Die Sauerstoffmenge aus 1 g Kaliumchlorat.

mit einer mit Glaswolle gefüllten Kugelröhre B versehen, in welcher die während der Erhitzung des Kaliumchlorates etwa aufsteigenden Mengen Kaliumchlorid zurückgehalten werden sollen. Nachdem das Gesamtgewicht dieses kleinen Apparates festgestellt ist, wird er mit dem Meſsrohr C verbunden, in welchem das Wasser bis zur Nullmarke steht, und in gleicher Höhe befindet sich das Wasser im Ausgleichrohr D. Man öffne den Hahn E und lasse aus D das Wasser ausflieſsen. Nunmehr erhitze man das Kaliumchlorat so lange, als sich noch Sauerstoff entwickelt. Derselbe tritt in das Rohr C ein. Hat sich das Reagensglas A abgekühlt, so mache man die Niveaus in C und D gleich und lese das Gasvolumen in C ab. Dasselbe betrage

296 ccm. Der Gewichtsverlust des Reagensglases samt der Kugelröhre ist 0,392 g. Also nehmen 0,392 g Sauerstoff den Raum von 296 ccm ein.

Indessen ist das Volumen eines Gases abhängig von dem auf ihm lastenden Druck und von der Temperatur. Um daher die Gewichte der Gasvolumina vergleichen zu können, mufs man berechnen, wie grofs die letzteren im Normalzustand sein würden, d. h. bei dem Druck von 760 mm Quecksilber und der Temperatur von 0°.

Unter welchem Druck steht aber der Sauerstoff im Mefsrohr C? Das Barometer zeigte zur Zeit des Versuchs den Druck von 755 mm an, unter welchem die Luft stand. Der Sauerstoff in C ist nun mit Wasserdampf gemischt. Der Druck beider zusammen beträgt 755 mm Quecksilber. Um den Dampfdruck des Wassers, welcher bekanntlich bei 100° dem Luftdruck gleich ist, bei der Versuchstemperatur von 16° zu bestimmen, fülle man eine etwa 80 cm lange und 1,5 cm weite, in Millimeter eingeteilte Röhre mit luftfreiem Quecksilber und stelle sie aufrecht, so dafs das offene Ende in ein Gefäfs mit Quecksilber eintaucht. Die Quecksilbersäule des Rohres bis zum Niveau des Quecksilbers im Gefäfs beträgt dann 755 mm, und über ihr befindet sich ein Vakuum. Läfst man aber ein kleines, mit ausgekochtem Wasser gefülltes Fläschchen in dem Rohr aufsteigen, so wird eine kleine Menge Wasser verdampfen, und dieser Dampf drückt die Quecksilbersäule um 13,5 mm herab. Der Teildruck des Wasserdampfes im Mefsrohr C beträgt also 13,5 mm Quecksilber, und der des Sauerstoffs 755 — 13,5 = 741,5 mm Quecksilber.

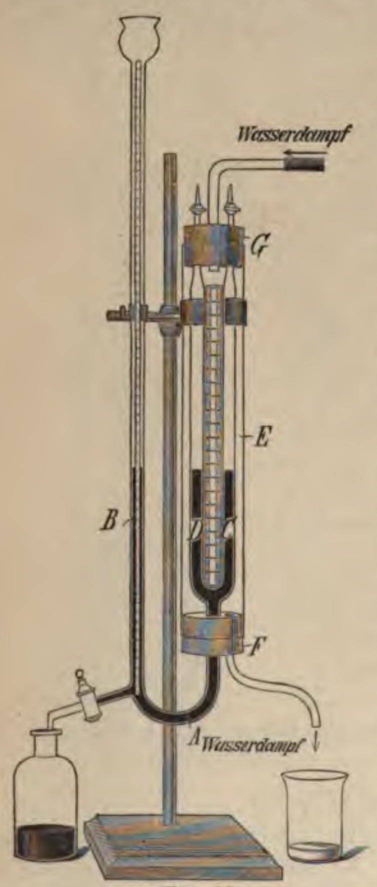


Fig. 19.
Zur Demonstration der Gasgesetze.

Welches Volumen würden die 296 ccm Sauerstoff beim Druck von 760 mm Quecksilber einnehmen? Mittels des Apparates Fig. 19 kann man die Grösse eines Gasvolumens bei verschiedenen Drucken feststellen. Die 400 mm langen Schenkel C und D eines U-Rohres A, an welches sich das Seitenrohr B anschliefst, fülle man bis zu den Hähnen mit luftfreiem Quecksilber und lasse aus dem Hahn des Schenkels B soviel Quecksilber als möglich abfliefsen. Alsdann senke man den Apparat in Eiswasser, damit er die Temperatur von 0° annimmt, und lasse durch die Hähne der Schenkel C und D soviel Sauerstoff bezw. Wasserstoff eintreten, bis sich die Niveaus in B, C und D am Teilstrich 273 befinden. Man hebe nun den Apparat aus dem Eiswasser heraus, variiere

den Quecksilberstand in B beliebig und lese die zugehörigen Niveaus in C und D ab. Die Gase werden also verschiedenen Drucken ausgesetzt, welche gleich sind dem Luftdruck von 755 mm Quecksilber vermehrt oder vermindert um den Überdruck bezw. Unterdruck, wie er durch das Quecksilber in B erzeugt wird. Man sieht, dafs die Gase ihr Volumen bei Druckänderungen weit stärker verändern als feste und flüssige Stoffe, und dafs ferner **diese Volumänderungen bei allen Gasen gleich grofs sind, welches auch die chemische Natur der Gase sein mag.** Wird der Druck eines Gases vermehrt, so nimmt das Volumen desselben ab; wird er vermindert, so nimmt es zu, und zwar gilt, wofern die Temperatur konstant gehalten wird, für alle Gase das von Boyle und Mariotte gefundene Gesetz, dafs **die Volumen v und v_1 umgekehrt proportional den zugehörigen Drucken p und p_1 sind,** dafs also $v p = v_1 p_1$ ist. Mithin würde bei 760 mm Druck das Sauerstoffvolumen v_1 im Rohr C der Fig. 19 nach der Gleichung

$$296 \cdot 741{,}5 = v_1 \cdot 760$$

288,9 ccm betragen.

Noch die zweite Frage ist zu erledigen, auf welchen Raum sich das Volumen von 288,9 ccm zusammenzieht, wenn es bei dem gleich bleibenden Druck von 760 mm von 16° auf 0° abgekühlt würde. Bei 0° und gleichen Quecksilberniveaus waren die Gasvolumina in C und D (Fig. 19) durch den Teilstrich 273 bezeichnet. Nachdem der Apparat aus dem Eiswasser gehoben war, erwärmte er sich allmählich auf 16°. Beide Gase dehnten sich hierbei aus und **zwar gleich stark, wiederum unabhängig von der Art ihres Stoffes.** Wenn man nun durch Ausfliefsenlassen des Quecksilbers aus dem Hahn des Schenkels B die Quecksilberniveaus in C und D während der Erwärmung der Gase stets gleich erhält, so reichen die Gasvolumen bei 1° bis zum Teilstrich $274 = 273 + 1$, bei 2° bis zum Teilstrich $275 = 273 + 2$, bei 16° bis zum Teilstrich $273 + 16 = 289$, also bei t° bis zum Teilstrich $273 + t$. Mithin verhalten sich die Volumen v_t und v_0 der Gase bei t° bezw. 0° wie $273 + t : 273$, oder es ist

$$\frac{273 + t}{273} = \frac{v_t}{v_0},$$

$$\text{oder } v_t = v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) = v_0\, (1 + 0{,}00367 \cdot t).$$

Diese Formel drückt das Gesetz von Gay-Lussac aus, dafs sich **alle Gase bei gleichbleibendem Druck infolge der Temperaturzunahme um je 1° um $^1/_{273}$ ihres Volumens ausdehnen,** ein Gesetz, welches nur für wirkliche Gase gilt, nicht für Dämpfe (S. 2). Seine Gültigkeit für Sauerstoff und Wasserstoff bei 100° läfst sich leicht demonstrieren, wenn man die Schenkel C und D (Fig. 19) mit einem weiten Glasrohr E umgibt, Wasserdampf durch den mantelförmigen Raum strömen und bei F austreten läfst. In der Tat dehnen sich die Gasvolumen bei 100° bis zum Teilstrich 373 aus. Für die Temperaturen unter 0° sind in der Formel die Werte für t negativ zu setzen. Bei —273° wäre daher das Volumen eines Gases gleich Null. Die tiefste, bisher erreichte Temperatur ist —263°. 1 *l* eines Gases von 0° würde sich bei —263°, falls es bei dieser Temperatur im Gaszustande verharren würde, auf den Raum von 10 ccm

zusammenziehen. Man nennt die Temperatur von -273^0 den **absoluten Nullpunkt.** Die von diesem Anfangspunkt gezählten Temperaturgrade heißen die **absoluten Temperaturen** und werden mit T bezeichnet. Es ist also $T = 273 + t$. Setzt man diesen Wert in die Formel

$$\frac{273 + t}{273} = \frac{v_t}{v_0}$$

ein, so ist

$$v_T = \frac{v_0\, T}{273},$$

und da bei der absoluten Temperatur T_1 das Gasvolumen

$$v_{T_1} = \frac{v_0\, T_1}{273}$$

ist, so ergibt sich

$$v_T : v_{T_1} = T : T_1$$

d. h. **die Volumen aller Gase sind bei gleichbleibendem Druck den absoluten Temperaturen proportional.**

Das Sauerstoffvolumen von 288,9 ccm bei 16^0 beträgt nach dem Gay-Lussacschen Gesetz bei 0^0

$$v_0 = \frac{288{,}9}{1 + 16 \cdot 0{,}00367} = 272{,}9 \text{ ccm.}$$

Mithin nehmen die durch den Versuch S. 19 aus 1 g Kaliumchlorat erhaltenen 296 ccm Sauerstoff im Normalzustand den Raum von 272,9 ccm ein, und da diese Sauerstoffmenge 0,392 g wiegt, so wiegt 1 *l* Sauerstoff im Normalzustand 1,429 g, und 1 g Sauerstoff nimmt im Normalzustand den Raum von 700 ccm ein.

Dieselben Ergebnisse wurden auch direkt erhalten, indem man einen mit Sauerstoff gefüllten Kolben von bestimmtem Volumen wog und nach der Evakuierung die Gewichtsdifferenz ermittelte.

Da 1 *l* Luft im Normalzustand 1,293 g wiegt, so ist der Sauerstoff $1{,}429 : 1{,}293 = 1{,}1056$ mal schwerer als die Luft, d. h. sein spezifisches Gewicht in Bezug auf Luft ist 1,1056.

1 *l* normaler Stickstoff wiegt 1,2544 g. Mithin wiegen 100 *l* Luft (S. 13)

$$21 \,.\, 1{,}429 + 79 \cdot 1{,}2544 = 129 \text{ g},$$

und 100 g Luft bestehen aus 23 g Sauerstoff und 77 g Stickstoff.

§ 9.

Die stöchiometrischen Gesetze. (Fortsetzung.)

Die beiden ersten stöchiometrischen Gesetze sind im § 2 namhaft gemacht, das Gesetz der Erhaltung der Materie und das Gesetz der konstanten Proportionen. In den §§ 6 bis 8 wurde die Synthese der pulverförmigen, eigenartig gefärbten Oxyde einer Reihe von Metallen, nämlich des Quecksilbers, Kupfers, Bleis, Zinks und Magnesiums, beschrieben. Fügt man ihnen das Eisenoxydul hinzu, welches als sammetschwarzes Pulver zurückbleibt, wenn man Ferrooxalat, eine aus Eisen, Kohlenstoff und Sauerstoff bestehende Verbindung, bei Luft-

abschlufs erhitzt, stellt die prozentische Zusammensetzung aller dieser Oxyde in der Tabelle I zusammen und berechnet die Metallmengen, welche mit 16 Gewt. Sauerstoff verbunden sein würden! So z. B. fand man S. 11, dafs sich 0,5 — 0,074 = 0,426 g Magnesium mit 0,28 g Sauerstoff zu 0,706 g Magnesiumoxyd vereinigen. Nach der Proportion

$$0{,}706 : 0{,}28 = 100 : x$$

enthält das Magnesiumoxyd x = 39,7 % Sauerstoff, also 60,3 % Magnesium. Auf 16 Gewt. Sauerstoff kommen mithin nach der Proportion

$$39{,}7 : 60{,}3 = 16 : x$$

x = 24,3 Gewt. Magnesium.

Tabelle I.

	Quecksilberoxyd	Kupferoxyd	Bleioxyd	Eisenoxydul	Zinkoxyd	Magnesiumoxyd.
% Sauerstoff	7,4	20,1	7.2	22,2	19,7	39.7
% Metall	92,6	79,9	92,8	77,8	80,3	60,3
Sauerstoff	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
Metall	**200,3**	**63,6**	**206,0**	**56,0**	**65,3**	**24,3**
	Quecksilbersulfid	Kupfersulfid	Bleisulfid	Eisensulfür	Zinksulfid	Magnesiumsulfid
% Schwefel	13,8	33,5	13,4	36,8	32,9	56,8
% Metall	86.2	66,5	86,6	63 2	67,1	43.2
Schwefel	32.0	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0
Metall	**200,3**	**63,6**	**206,0**	**56,0**	**65,3**	**24,3**

Die Tabelle I enthält ferner die prozentische Zusammensetzung der Schwefelverbindungen oder Sulfide der betreffenden Metalle. Sie lassen sich wie das Quecksilbersulfid und Eisensulfür (S. 4 u. 5) durch Erhitzen der Metalle mit Schwefel darstellen. Eine Gesetzmäfsigkeit ist in den bisher in der Tabelle I angegebenen Zahlen noch nicht zu erkennen. Berechnet man aber, wieviel Schwefel im Quecksilbersulfid mit 200,3 Gewt. Quecksilber vereinigt sind, nämlich derjenigen Menge Quecksilber, welche im Quecksilberoxyd auf 16 Gewt. Sauerstoff kommt, so findet man die Zahl 32; und ermittelt man ferner die Metallmengen, welche in den übrigen Sulfiden mit 32 Gewt. Schwefel verbunden sind, so ergeben sich dieselben Zahlen der Metallmengen, welche mit 16 Gewt. Sauerstoff vereinigt sind.

Es gehört demnach jedem der in der Tabelle I genannten Elemente eine bestimmte Zahl an, welche diejenige Gewichtsmenge ausdrückt, nach welcher das Element chemische Verbindungen eingeht. Diese für jedes Element charakteristische Zahl heifst sein **Verbindungsgewicht.**

Einige der Metalle der Tabelle I bilden noch andere Oxyde und auch Sulfide. Diese sind besondere Verbindungen, die sich von denen der Tabelle I wohl unterscheiden. Die in der Tabelle II verzeichneten Oxyde kamen in den §§ 6 bis 8 zur Sprache. Das Kupferoxydul ist die rote Schicht, die sich zuerst bildet, wenn Kupfer an der Luft erhitzt wird. Das Eisenoxyd ist identisch mit ausgeglühtem Rost, und das Eisenoxyduloxyd ist der Hammerschlag. Das Phosphortrioxyd bildet sich in dem Apparat der Fig. 7,

und das Pentoxyd bei der unter Flammenerscheinung erfolgenden Verbrennung des Phosphors.

Tabelle II.

Kupfer-oxydul	Eisenoxyd	Eisenoxydul-oxyd	Phosphor-trioxyd	Phosphor-pentoxyd
16,0	16,0	16.0	16.0	16,0
127,2	37,3	42,0	20.7	12.4.

Die Tabelle II führt diejenigen Mengen der Elemente auf, die mit 16 Gewt. Sauerstoff verbunden sind. Man sieht, dafs die Zahl 127,2 für Kupfer genau das Zweifache von 63,6 ist, dafs also im Kupferoxydul mit 16 Gewt. Sauerstoff 2·63,6 Gewt. Kupfer verbunden sind. Für Eisenoxyd ist das Verhältnis Sauerstoff : Eisen 16 : 37,3. Das Dreifache dieses Verhältnisses ergiebt 48 : 112 oder 3·16 : 2·56. Vervierfacht man das Verhältnis 16 : 42, wie es für Eisenoxyduloxyd besteht, so erhält man 64 : 168 oder 4·16 : 3·56. Nimmt man das Dreifache des Verhältnisses 16 : 20,7 und das Fünffache des Verhältnisses 16 : 12,4, so ergibt sich 48 : 62 oder 3·16 : 2·31 bezw. 80 : 62 oder 5·16 : 2·31. Die Zahl 31 ist also das Verbindungsgewicht des Phosphors.

In der Tabelle III sind noch drei Sulfide verzeichnet. Das Kupfersulfür erhält man leicht, wenn man einen Kupferblechstreifen in siedenden Schwefel einsenkt. Das Eisensulfid bildet sich als gelbgraues Pulver in den Reinigungskästen der Leuchtgasfabriken, und das Eisendisulfid ist ein in der Natur unter dem Namen Schwefelkies oder Pyrit vorkommendes krystallisiertes Erz von messinggelber Farbe.

Tabelle III.

Kupfersulfür	Eisensulfid	Eisendisulfid.
32,0	32,0	32,0
127,2	37,3	28,0.

Die Zahlen ergeben, dafs auf 1·32 Gewt. Schwefel 2·63,6 Gewt. Kupfer, auf 3·32 Gewt. Schwefel 2·56 Gewt. Eisen und auf 2·32 Gewt. Schwefel 1·56 Gewt. Eisen kommen.

Die Analysen aller chemischen Verbindungen haben dargetan, dafs sich die Ergebnisse der Tabellen I, II und III verallgemeinern lassen zu dem Satz, **dafs sich stets ein Verbindungsgewicht eines Elementes oder ein ganzes Vielfaches desselben mit je einem Verbindungsgewicht eines anderen Elementes oder einem ganzen Vielfachen desselben verbindet.**

Diese Erweiterung des Gesetzes der konstanten Proportionen ist unter dem Namen **des Gesetzes der multiplen Proportionen** bekannt. Es gilt nicht blofs für Verbindungen aus zwei, sondern auch für solche aus mehreren Elementen und ist wiederum ein Beweis, welch einfacher Mittel sich die Natur bedient hat, um die Schar der chemischen Verbindungen zu vermehren.

In betreff der Bezeichnungsweise der aus den nämlichen zwei Elementen stehenden Verbindungen sei darauf hingewiesen, dafs die an Sauerstoff bezw.

Schwefel ärmeren Metallverbindungen an den Endsilben „ul“ bezw. „ür“, die reicheren an der Endsilbe „id“ zu erkennen sind.

§ 10.
Atom und Molekel.

Die stöchiometrischen Gesetze sind der Ausdruck von **Tatsachen**, die durch Versuche mit der Wage sicher festgestellt sind. Um diese Tatsachen zu **erklären**, stellte Dalton im Jahre 1808 die **Hypothese** auf, dafs **alle Stoffe, sowohl die Elemente als die Verbindungen, aus sehr kleinen, nicht mehr teilbaren und daher als Atome zu bezeichnenden Teilchen bestehen, deren es so viele Arten gibt, als Elemente existieren.** Die Teilchen eines einzelnen Elementes haben alle unter sich dasselbe, für das Element charakteristische Gewicht und behalten dieses bei allen chemischen Umwandlungen trotz der stattfindenden Energieänderungen bei. Die Atome verschiedener Elemente vereinigen sich in bestimmter Anzahl und Anordnung zu den kleinsten Masseteilchen einer chemischen Verbindung, welche man **Molekeln** nennt. Letztere sind gleichsam individueller Natur und ändern ihren Charakter, wenn ihnen Atome entzogen oder neue Atome zugefügt werden. Auch ein elementarer Stoff kann aus Molekeln bestehen, an denen zwei oder mehrere Atome des Elementes Anteil haben; indessen hat man für viele Elemente die Molekeln als einatomig anzusehen.

Das absolute Gewicht des einzelnen Atomes eines Elementes ist mit der erforderlichen Genauigkeit nicht feststellbar. Wohl aber hat man sein relatives Gewicht ermittelt, also die Zahl, welche angibt, wie oft mal schwerer das Atom ist als das Atom eines Einheitselementes. **Jedenfalls ist das relative Atomgewicht eines Elementes die kleinste Menge, mit welcher sich das Element überhaupt an dem Aufbau der Molekel einer Verbindung beteiligt.** Wie man die Zahlen, die als die Atomgewichte der Elemente gelten, und wie man die Molekulargewichte der Elemente und Verbindungen gefunden hat, wird gelegentlich gezeigt werden.

Mit den Verbindungsgewichten müssen die Atomgewichte in inniger Beziehung stehen. Die im vorigen Paragraphen behandelten Elemente sind so ausgewählt, dafs beiderlei Gröfsen übereinstimmen.

Die Daltonsche Hypothese hat bisher allen Ergebnissen der chemischen Forschung entsprochen, so dafs sie die Bezeichnung einer **Theorie** verdient. Sie hat jedoch noch einen ganz besonderen Nutzen zur Folge gehabt. Berzelius legte nämlich jedem Element ein bestimmtes Symbol bei und bediente sich hierbei meistens der Anfangsbuchstaben der lateinischen Namen. So wird der Phosphor mit P bezeichnet. Nötigenfalls wird dem Anfangsbuchstaben noch ein zweiter beigefügt, z. B. ist Pb das Symbol des Bleis. Aber das Symbol hat noch eine weitere Bedeutung. Es repräsentiert gleichzeitig eine Atommenge, und wenn mehrere Atome desselben Elementes gemeint sind, so wird dem Symbol unten rechts die betreffende Zahl beigefügt. Man kann so die Molekel einer Verbindung in sehr anschaulicher Weise durch eine Formel zum Ausdruck bringen. $KClO_3$ ist die Formel der Kaliumchloratmolekel; sie gibt nicht nur an, dafs die Ele-

mente Kalium (K), Chlor (Cl) und Sauerstoff (O) darin vertreten sind, sondern läfst auch erkennen, dafs sich die Gewichtsmengen derselben wie 39,15 : 35,45 : 3·16 verhalten. Das Molekulargewicht ist also

$$39,15 + 35,45 + 48 = 122,60,$$

und hieraus findet man leicht die prozentische Zusammensetzung nach den Proportionen:

$$122,60 : 39,15 = 100 : x; \quad x = 31,9\,\% \text{ Kalium}$$
$$122,60 : 35,45 = 100 : x; \quad x = 28,9\,\% \text{ Chlor}$$
$$122,60 : 48,00 = 100 : x; \quad x = 39,1\,\% \text{ Sauerstoff}$$
Summa 99,9

Sind mehrere Molekeln zu bezeichnen, so wird die betreffende Zahl vor die Formel gesetzt. Welch grofsen Nutzen diese international gewordene Zeichensprache gewährt, geht ferner daraus hervor, dafs man jeden chemischen Vorgang durch eine Gleichung erläutern kann, auf deren rechter Seite die aufeinander wirkenden Stoffe, und auf deren linker Seite die Produkte stehen, zu denen sich die Atome der ersteren aggregiert haben; z. B. lautet die Gleichung der Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat

$$2\ KClO_3 = 2\ KCl + 3\ O_2.$$

Jede solche Gleichung exemplificiert daher das Gesetz der Erhaltung der Materie.

Aus einer Reaktionsgleichung können unmittelbar die gesamten quantitativen Beziehungen eines chemischen Vorgangs berechnet werden. Es sei die Aufgabe zu lösen: Wieviel Liter Sauerstoff im Normalzustand kann man aus 100 g Kaliumchlorat darstellen? Nach obiger Gleichung erhält man aus 2·122,6 = 245,2 g Kaliumchlorat 96 g Sauerstoff, also aus 100 g Kaliumchlorat nach der Proportion:

$$245,2 : 96 = 100 : x$$

x = 39,152 g Sauerstoff. Da ferner 1,429 g normales Sauerstoffgas den Raum von 1 *l* einnehmen, so ergeben 39,152 g nach der Proportion:

$$39,152 : x = 1,429 : 1$$

x = 27,4 *l*.

Aufgaben: [1])

1. Wieviel g Sauerstoff und Quecksilber sind in 100 g Quecksilberoxyd enthalten?
2. Wieviel g Sauerstoff liefern 220 g Kaliumchlorat?
3. Welchen Raum nimmt der aus 220 g Kaliumchlorat erhaltene Sauerstoff im Normalzustand ein?
4. Wieviel g Kaliumchlorid bleiben nach der Zersetzung von 220 g Kaliumchlorat im Rückstand?
5. Wieviel g Kaliumchlorat mufs man anwenden, um 30 *l* Sauerstoff von 20° und Normaldruck zu erhalten?
6. Wieviel cbm Sauerstoff sind in 50 cbm Luft enthalten?
7. Wie schwer ist das Gewicht der Luft eines Zimmers von 6 m Länge, 5 m Breite und 4,5 m Höhe, wenn die Luft sich im Normalzustand befindet?
8. Wieviel *l* Luft im Normalzustand sind erforderlich, um 5 g Phosphor zu verbrennen?

1) Tabelle der Atomgewichte s. am Ende.

9. Wieviel g Sauerstoff verbraucht 1 kg reine Holzkohle beim Verbrennen? $C + O_2 = CO_2$.

10. Wieviel g Luft verbraucht 1 kg reine Holzkohle beim Verbrennen, und welchen Raum nimmt diese Luft im Normalzustand ein?

11. Der tägliche Luftverbrauch eines kleineren Eisenhohofens betrage 575 t Luft. Wieviel cbm sind dies, wenn die Luft im Normalzustand ist?

12. Welches ist die prozentische Zusammensetzung des Eisenoxyduloxyds, wenn diesem die Formel Fe_3O_4 zukommt?

§ 11.

Der Wasserstoff, Hydrogenium. H = 1,008 (1,01).

Wie der Name, sowohl der deutsche als der lateinische, erwarten läfst, ist der Wasserstoff ein Bestandteil des Wassers. Die Formel des letzteren ist, wie später bewiesen werden wird, H_2O. Demnach ist der andere Bestandteil des Wassers der Sauerstoff. Da nun die Natur so grofse Wasservorräte darbietet, so liegt es, will man Wasserstoff darstellen, nahe, den Sauerstoff aus dem Wasser zu beseitigen.

Dies gelingt mit Hilfe solcher Metalle, die ein hohes Vereinigungsbestreben zum Sauerstoff besitzen. Von allen Metallen steht in dieser Hinsicht das Kalium obenan. Die Einwirkung des Kaliums auf Wasser ist bereits S. 3 gezeigt; die Flamme, mit der sich das auf dem Wasser schwimmende Kalium umgibt, rührt von dem durch dieses Metall verdrängten Wasserstoff her. — Wendet man den Apparat Fig. 20 an, der aus einem mit Wasser gefüllten Zylinder A besteht, dessen untere Mündung durch das Wasser der Schale B abgesperrt ist, und bringt man unter die Mündung des Zylinders A mittels einer Zange nach und nach kleine Stücke **Natrium**, ein dem Kalium verwandtes, aber weniger heftig wirkendes Metall, so kann man den verdrängten Wasserstoff auffangen. Er ist ein farbloses, geruchloses und mit schwach leuchtender Flamme brennbares Gas. Der Vorgang ist

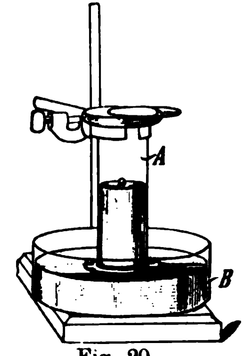


Fig. 20. Wasserstoff erhalten aus dem Wasser durch Natrium.

$$2\,H_2O + 2\,Na = 2\,NaOH + H_2.$$

Beim Abdampfen des Wassers bleibt als fester, weifser Stoff das Natriumhydroxyd $NaOH$ zurück, welches seiner Formel gemäfs die Hälfte des Wasserstoffs aus dem Wasser gebunden enthält, so dafs also je ein Natriumatom nur das eine der beiden Wasserstoffatome einer Wassermolekel substituiert. Erhitzt man im Reagensglas ein Gemisch des festen Natriumhydroxyds mit Eisenpulver, so entweicht in der Tat Wasserstoff.

Auch das Magnesium zersetzt das Wasser. In dem Kolben A (Fig. 21) erhitze man Wasser mit Magnesiumpulver. Das Gas, welches sich im Zylinder E ansammelt, ist Wasserstoff. Der Vorgang wird beschleunigt, wenn man dem Wasser des Kolbens A etwas Magnesiumchlorid zusetzt, welches verhindert, dafs sich das unlösliche Magnesiumoxyd auf dem Metallpulver absetzt. Weit

lebhafter ist der Vorgang, wenn dampfförmiges Wasser auf erhitztes Magnesium einwirkt, und dieser Versuch macht es recht anschaulich, wie die Wärmezufuhr die **Reaktionsgeschwindigkeit** erhöht, und die Zunahme der letzteren die Reaktionstemperatur steigert. Man erhitze im Kolben A (Fig. 22) Wasser zum Sieden. Der Dampf geht durch die Kugelröhre B, in welcher gröfsere Mengen mehrfach zusammengefalteten Magnesiumbandes stark erhitzt werden. Ist die Temperatur hoch genug, so verbindet sich das Magnesium unter lebhafter Lichterscheinung mit dem Sauerstoff des Wassers, während der Wasserstoff des letzteren aus dem spitzen Ende der Kugelröhre mit langer Flamme auf Kosten des Luftsauerstoffs verbrennt.

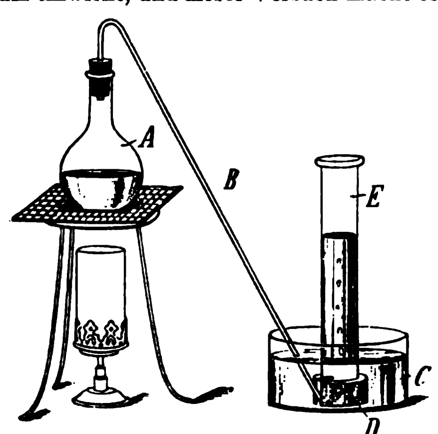


Fig. 21.
Wasserstoff entsteht aus dem Wasser durch Magnesiumpulver.

Diese Versuche demonstrieren einerseits die Zusammensetzung des Wassers, anderseits lehren sie, wie sich das Oxydationsvermögen der Metalle vom Kalium bis zum Magnesium abschwächt. Auch noch das Eisen vermag das Wasser mit nicht geringer Geschwindigkeit zu zersetzen, freilich unter gewissen Bedingungen, wie sie in der Versuchsanordnung Fig. 23 gegeben sind. Das Experiment ist ferner von historischem Interesse, denn es lieferte zum ersten Male den Beweis, dafs das Wasser kein Element ist. Im Kolben A wird Wasserdampf erzeugt. Eine gleichmäfsige Entwicklung des letzteren erzielt man, indem man dem Wasser Tariergranaten

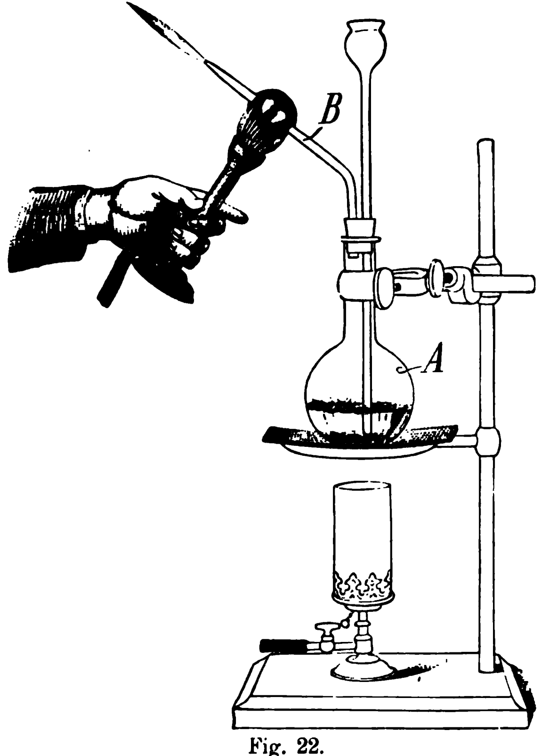


Fig. 22.
Magnesium verbrennt im Wasserdampf unter Entwicklung von Wasserstoff.

fügt. Ist die Dampfbildung im Gange, und ist das Porzellanrohr E, welches in der [Fi]gur aufgebrochen dargestellt ist, um das mit Eisenpulver gefüllte Porzellanschiff-



Fig. 23.
Wasserdampf wird durch glühendes Eisen reduziert.

[c]hen F erkennen zu lassen, stark erhitzt, so schließt man das Rohr B und öffnet den [Q]uetschhahn D. Damit der Wasserdampf von Wassertröpfchen möglichst befreit [w]ird, ist die Vorlage C eingeschaltet. Der durch [da]s Eisen nach der Gleichung

$$4\,H_2O + 3\,Fe = Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

[su]bstituierte Wasserstoff tritt aus der Gasent[bi]ndungsröhre G in den Wasserbehälter H und [w]ird, sobald alle Luft aus der Reihe der Ap[pa]rate vertrieben ist, in der Glocke J aufge[sa]mmelt. Ist letztere gefüllt, so öffnet man [de]n Quetschhahn bei B und kann nun nach dem [Öf]fnen des Hahnes K den Wasserstoff anzünden.

Bequemer und schneller geht die Darstel[lun]g des Wasserstoffs vor sich, wenn man, statt [vo]n Wasser, von den stärkeren Säuren, der [Sc]hwefelsäure H_2SO_4 oder der Salzsäure [HC]l, ausgeht. Diese Säuren enthalten in ihren [wä]ssrigen Lösungen den Wasserstoff in [ein]er Form, aus der er leicht im gas[för]migen Zustand in Freiheit gesetzt [wi]rd, falls ein in den Säuren lösliches [Me]tall an seine Stelle tritt. Gewöhnlich [bed]ient man sich des Zinks und der verdünnten [Sch]wefelsäure. Der Zylinder A (Fig. 24) ist [zum] Teil, die schmale, mit einem Hahn C

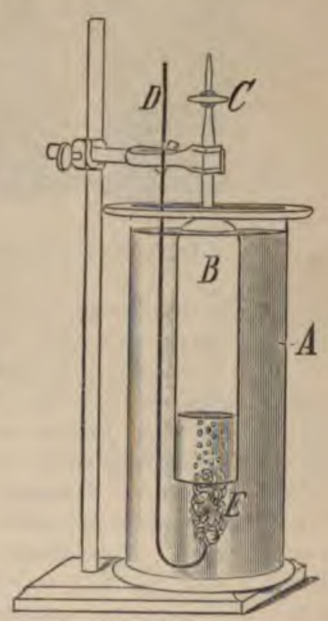


Fig. 24.
Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf das Zink.

versehene Glocke B ganz mit verdünnter Schwefelsäure (1 Gewt. Schw
säure + 5 Gewt. Wasser) gefüllt. Man senke den Eisendraht D schnell in A
so daſs sich die an seinem unteren, umgebogenen Ende mit dünnem Eisendrah
festigten Zinkdrehspäne E unter der Öffnung der Glocke B befinden. Letzter
sich bald mit Wasserstoff. — Um in mehreren Zylindern oder auch in einem
meter Wasserstoff anzusammeln, wendet man den Apparat (Fig. 25) an. A is
zweihalsige Flasche, welche Zinkgranalien enthält. In dem Tubus B ist
Trichterrohr D, in dem Tubus C das Ableitungsrohr E befestigt. Man
durch D Wasser und dann nach und nach konzentrierte, reine Schwefe
ein, worauf die Gasentwicklung sofort beginnt. Da sich der Inhalt der Fl
A bald erwärmt, so ist es vorteilhaft, sie in ein Gefäſs mit kaltem W
zu setzen. Das Gas tritt in die Waschflasche F ein, in welcher die m
rissenen Schwefelsäuretröpfchen durch das Wasser zurückgehalten werden

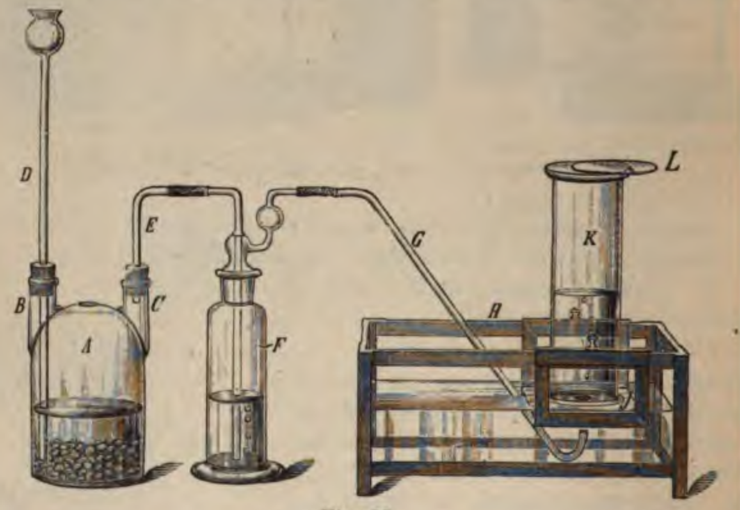


Fig. 25.
Darstellung des Wasserstoffs aus verdünnter Schwefelsäure.

gelangt von dort durch die Gasentbindungsröhre G in die pneumatische W
H, auf deren Brücke J der mit Gas zu füllende Zylinder K steht.

Viel in Gebrauch ist ferner der Kippsche Gasentwicklungsapparat.
Gefäſse A und B (Fig. 26) stehen bei a miteinander in Verbindung. A
hält die auf einer Gummischeibe ruhenden Zinkgranalien. Der Tubus
mit einem gut schlieſsenden, den Hahn F tragenden Gummistopfen verschl
Im Tubus D ist der Stiel der Kugel E eingeschliffen. Der Apparat wir
E aus mit verdünnter Schwefelsäure (1 Gewt. Schwefelsäure + 7
Wasser) gefüllt. Diese Säure dringt, wenn der Hahn F geöffnet wird, in
Gefäſs B und von hier aus in A ein und entwickelt mit dem Zink W
stoff. Wird letzterer nicht mehr gebraucht, so schlieſst man den Hah
die Säure wird dann durch den Druck des sich noch eine kurze Zeit
lenden Gases aus A vertrieben und nach E gehoben. Der Apparat

also einen Gasometer ersetzen. Für viele Zwecke ist es nötig, den Wasserstoff zu reinigen und zu trocknen. Man leitet ihn deshalb durch eine Wasser

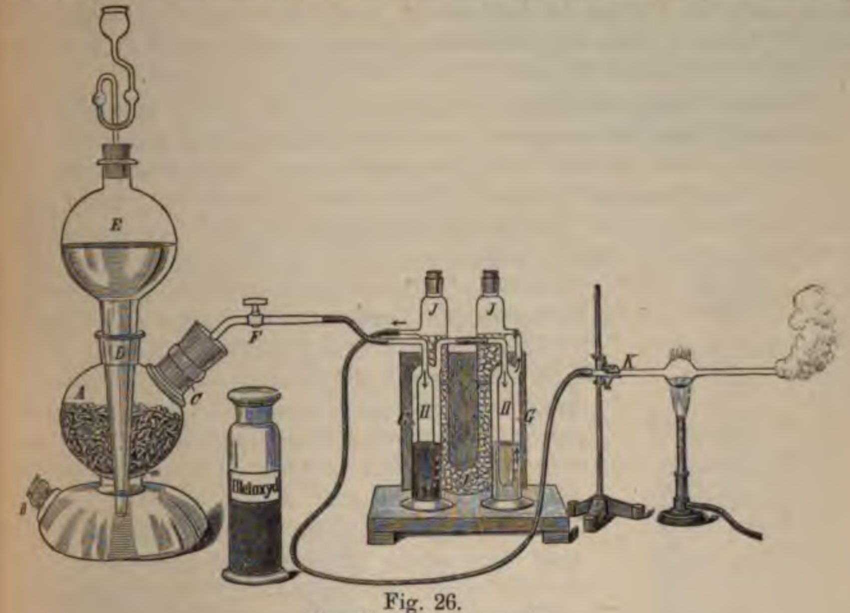


Fig. 26.
Der Kippsche Apparat.

enthaltende Waschflasche, dann durch die Flaschen G G, von denen die eine mit einer Lösung von Kaliumdichromat (um einige verunreinigende Gase zu oxydieren), die andere mit Natriumhydroxydlösung (um mitgerissene Säure zurückzuhalten) gefüllt ist, und endlich durch das gröfsere U-Rohr J J, in dessen Schenkeln durch geschmolzenes Calciumchlorid der Wasserdampf gebunden wird.

Wenn man die Flüssigkeit der Flasche A (Fig. 25) oder die des längere Zeit gebrauchten Kippschen Apparates teilweise eindampft, so scheiden sich beim Erkalten weiße Krystalle von Zinksulfat $ZnSO_4 + 7H_2O$ ab, und da, wie im nächsten Paragraphen gezeigt wird, 1 Atom Zink 2 Atome Wasserstoff substituiert, so lautet die Gleichung der Wasserstoffentwicklung

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2.$$

Da der Wasserstoff der Säuren durch Metalle vertreten werden kann, so ist zu erwarten, dafs sein Verhalten auch in anderer Hinsicht an die Metalle erinnert. So ist seine Leitfähigkeit für Wärme auffallend gröfser als die anderer Gase z. B. des Kohlendioxyds. Man fülle von D aus (Fig. 27) den Lampenzylinder E mit Kohlendioxyd und schicke durch die beiden Kupferdrähte, welche in der durch den

Fig. 27.
Wärmeleitung des Wasserstoffs.

Kork A geschobenen Glasröhre B gut isoliert angebracht und oben durch de dünnen Platindraht C verbunden sind, einen galvanischen Strom von solche Stärke, daſs der Platindraht hell glüht. Verdrängt man aber durch das in Kork F befestigte Rohr G das Kohlendioxyd, welches durch H entweiche kann, durch Wasserstoff, so leuchtet der Platindraht nicht mehr.

Anderseits zeigt der Wasserstoff Eigenschaften, welche zur Metallnatu wenig passen. Dies gilt besonders von seinem geringen Gewicht, ist er doc der leichteste aller Stoffe. 1 *l* Wasserstoff wiegt im Normalzustand nu 0,0895 g. Der Sauerstoff ist also 1,429 : 0,0895 = 15,88 mal, und die Lu 1,293 : 0,0895 = 14,4 mal, das flüssige Wasser 1000 : 0,0895 = 11000 mal, un das Quecksilber sogar 13595 : 0,0895 = 151 000 mal schwerer als Wasserstof

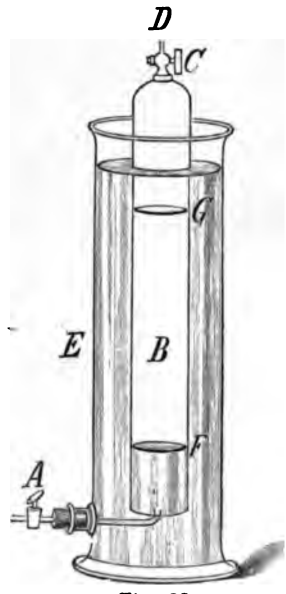


Fig. 28. Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase.

Bringt man einen mit Luft von 0° und 760 mm gefüllte Literkolben in umgekehrter Stellung an einer Wage in Gleichgewicht und ersetzt dann die Luft durch Wasse stoff, so neigt sich die Wage sofort nach der andere Seite, und erst ein Übergewicht von 1,2 g verma das Gleichgewicht wiederherzustellen. Seifenblase oder Gummiballons steigen daher, wenn sie m Wasserstoff gefüllt sind, schnell in die Höhe.

Da abgesehen von dem absoluten Gewic eines Luftballons sein Auftrieb, wenn er unte auf der Erde bei 0° und 760 mm Barometersta mit Wasserstoff gefüllt ist, pro cbm 1,2 kg beträg so hat der **Wasserstoff für die Luftschiffah eine groſse Bedeutung erlangt.**

Läſst man einen mit Wasserstoff gefüllten Zylind kurze Zeit offen stehen, so zeigt sich, daſs der Wasse stoff entwichen und durch Luft verdrängt ist. Schiebt ma ferner über einen Wasserstoff enthaltenden Zylinder ein gleich groſsen Zylinder mit Luft, so fällt die Luft a dem letzteren bald in den ersteren hinab, und in de oberen Zylinder ist Wasserstoff nachweisbar. Bleib aber beide Zylinder längere Zeit sich selbst überlasse so diffundieren die Gase, bis sie schlieſslich ein gleic mäſsiges Gemisch bilden. Dasselbe ist auch der Fall, we beide Zylinder durch eine poröse Scheidewand getren sind. In den Einzelheiten ist jedoch dieser physikalisc Vorgang verwickelter. Man fülle die Glocke B (Fig. 28), welche in dem gefärbt Wasser enthaltenden Gefäſs E steht, von A aus bis zur unteren Marke F das ei Mal mit Wasserstoff, das andere Mal mit Luft, öffne den mit einer **sehr feinen** Öffnu versehenen Hahn C und bestimme genau die Sekunden, nach deren Verlauf die Ga ausströmen, bis das Wasser in der Glocke die obere Marke G erreicht hat. M findet dann, daſs sich die Sekunden des Ausströmens gleicher Gasvolumen aus d gleichen Öffnung, also die **Ausströmungsgeschwindigkeiten** c_1 **und** c_2 **d Gase, umgekehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus ihren Volu gewichten** d_1 **und** d_2, **daſs also**

$$c_1 : c_2 = \sqrt{d_2} : \sqrt{d_1} \text{ ist.}$$

Für Wasserstoff und Luft stehen mithin c_1 und c_2 in dem Verhältnis von $\sqrt{14,4}$: 1 oder wie 3,8 : 1. Daher muſs sich in jenem Luft enthaltenden Zylinder, welcher durch poröse Scheidewand von dem Wasserstoff enthaltenden getrennt ist, anfangs

Überdruck geltend machen. Dafs dies der Fall ist, zeigt folgender Versuch (Fig. 29). Man decke über die Zelle A aus porösem Ton eine (unten offene) Glasglocke D und leite in letztere durch das Rohr E Wasserstoff. Dieser mufs schneller durch die poröse Wand in die Zelle hineindringen, als die Luft aus der Zelle in die Glocke entweichen kann. Folglich sieht man in dem Zylinder C durch das Rohr B Gasblasen aufsteigen. Hebt man aber die Glocke D ab, so mufs der nunmehr in der Tonzelle befindliche Wasserstoff schneller aus der Zelle in die Luft entweichen, und daher steigt das Wasser im Rohr B empor. — Füllt man ferner die mit einer Papierhülle bedeckte Tonzelle F durch das im verschliefsenden Stopfen befestigte seitliche Rohr K mit Kohlendioxyd, welches 1,5 mal schwerer ist als Luft, und hebt dann die Papierhülle J ab, so steigt das Wasser im Rohr G nicht empor, vielmehr entweicht Gas in den Zylinder H infolge des sich in F ausbildenden Überdruckes.

Diese Diffusionserscheinungen lassen sich auch durch den Versuch Fig. 30 recht anschaulich machen. Mittels eines Korkes C, der aber eine gröfsere Zahl kleiner Durchbohrungen enthält, ist die Glasglocke A über der Tonzelle B befestigt. Das Rohr D steckt in dem mittleren Tubus der dreihalsigen Flasche E, dessen einer Seitentubus das spitz ausgezogene Rohr F trägt. Beim Zuführen von Wasserstoff in die Glocke A wird das Wasser der Flasche E aus F springbrunnenartig emporgeschleudert, während beim Zuführen von Kohlendioxyd nach A das Wasser im Rohr D schnell steigt.

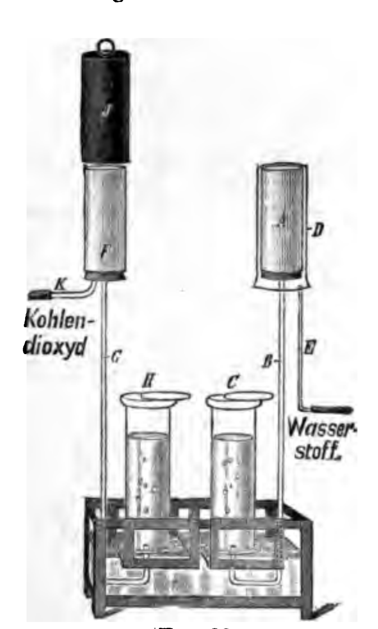


Fig. 29.
Diffusion der Gase durch poröse Tonzellen.

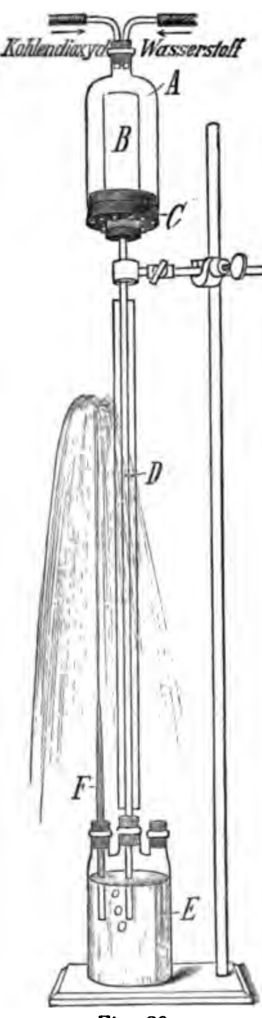


Fig. 30.
Diffusionsversuche.

Dafs ein Gas sogar durch die dicken, porösen Wände eines Gebäudes zu diffundieren und sich auf diese Weise von einem Wohnraum in den anderen zu verbreiten vermag, erläutert der Versuch Fig. 31. Der gut getrocknete 10 mm dicke Sandstein A ist ganz mit Asphaltlack bestrichen bis auf eine rechteckige Fläche seiner vorderen und hinteren Wand. Vor beiden Flächen befindet sich je eine mit einem Rohr B versehene Kupferplatte C, deren Ränder gegen den Stein mit Kitt abgedichtet sind. Legt man an das eine Rohr den Schlauch einer Leuchtgasleitung, so tritt sehr bald aus dem anderen Rohr Leuchtgas aus, welches sich anzünden läfst.

Wegen der Giftigkeit des Leuchtgases und etwaiger Explosionsgefahren ist es wichtig, zu wissen, ob sich in Wohnräumen aus irgend welcher Veranlassung Leucht-

gas ansammelt. Man erfährt dies, wenn man in je einem Wohnraum einen Gasin(Fig. 32) aufstellt und diesen mittels der Klemmen B und C mit einem W der im Zimmer des Hauswartes anzubringen wäre, in den Kreis eines gal Stromes einschaltet. Gelangt Leuchtgas an die poröse Platte a des Gasindil wird das Quecksilber in dem Rohr b emporgedrückt, und in dem Moment, w Metallstift c erreicht, läutet der Wecker.



Fig. 31.
Diffusion des Leuchtgases durch Sandstein.

Aufgabe

13. Wievi trium braucht 0.5 g Wassers zustellen?

14. Wievi trium braucht 800 ccm W im Normalzust zustellen?

15. Wievi braucht man, 16° und 755 rometerstand someter von Wasserstoff zu

16. Wieviel zentige Schw sind erforderl mit Hilfe von 100 g Zink Wasserstoff darzustellen?

17. Wieviel g Wasserstoff und krystallisiertes Zinksulfat $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ sich beim vorigen Versuch?

18. Wie grofs ist die Gewichtszunahme von 60 g Eisenpulver, wenn Wasserdampf vollständig oxydiert wird?



Fig. 32.
Gasindikator.

19. Wieviel kg Eisen sind erforderlich, um den Wasserstoff zur Füllung ei ballons von 750 cbm Inhalt bei 20° und 770 mm Barometerstand herz $Fe + H_2\,SO_4 = Fe\,SO_4 + H_2$.

20. Wieviel Mal schwerer ist Eisen als Wasserstoff? Spez. Gew. des Ei

21. Welches Volumen nimmt 1 cbm Wasserstoff, gemessen im Normalzustand, ein, wenn er in eine Luftregion von — 10° und 480 mm Barometerdruck gelangt?

22. Welches Gewicht hat 1 cbm Wasserstoff bei — 12° und 500 mm Barometerstand (etwa in 3000 m Höhe), wie schwer ist unter gleichen Verhältnissen 1 cbm Luft, und wie groſs würde der Auftrieb für 500 cbm Wasserstoff sein?

23. Ein kugelförmiger Luftballon von 10 m Durchmesser soll mit Wasserstoff bei 18° und 750 mm Druck gefüllt werden. Wieviel kg Zink und 95 prozentige Schwefelsäure sind dazu erforderlich, und wie teuer kommt die Füllung, wenn 1 kg Zink 0,25 M und 1 kg der Schwefelsäure 0,20 M kosten?

§ 12.

Die Äquivalente und die Valenz.

Die im vorigen Paragraphen gemachte Annahme, daſs 1 Atom Zink 2 Atome Wasserstoff der verdünnten Schwefelsäure, also 65,4 Gewt. Zink 2,02 Gewt. Wasserstoff ersetze, bedarf der Bestätigung. Letztere läſst sich durch den Versuch Fig. 33 annähernd erbringen. Der Zylinder A, der etwa zur Hälfte verdünnte

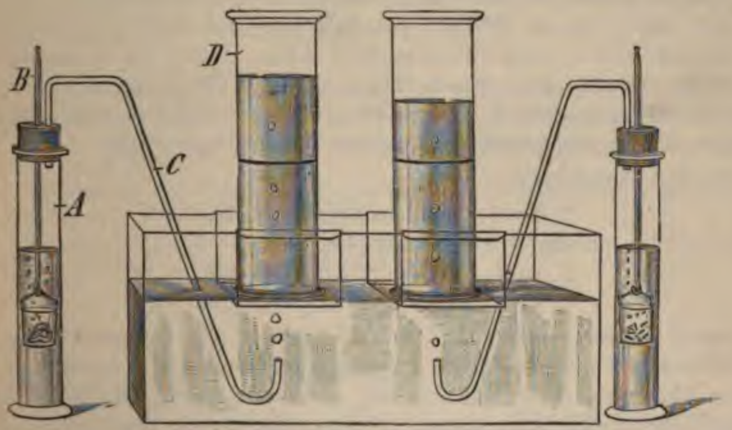


Fig. 33.
Versuch zur Bestimmung der Äquivalentgewichte.

Schwefelsäure enthält, ist mit einem Pfropfen dicht verschlossen. In diesem steckt der massive, eingefettete Glasstab B, an dessen unterem Ende ein Glaseimerchen hängt, welches 2,72 g Zinkdrehspäne trägt. Drückt man das Eimerchen in die Säure hinunter und fängt den durch das Rohr C entweichenden Wasserstoff in dem Zylinder D, oder besser in einem Literkolben auf, so zeigt sich, daſs bei Normaldruck und 18° das Gasvolumen 1 *l* beträgt. Letzteres wiegt 0,084 g, und dasselbe Gewicht ergibt sich als Differenz, wenn man den Zylinder vor und nach dem Versuch wägt. Demnach kommen nach der Proportion

$$2,72 : 0,084 = 65,4 : x$$

auf 65,4 Gewt. Zink 2,02 Gewt. Wasserstoff, also auf 32,7 Gewt. Zink

1,01 Gewt. Wasserstoff, d. h. auf die *halbe Atommenge* Zink *eine ganze Atommenge* Wasserstoff.

Man nennt die Zahl 32,7 das **Äquivalent** des Zinks, nämlich die Anzahl der Gewt. Zink, welche 1,01 Gewt. Wasserstoff ersetzen.

Führt man in der rechten Hälfte der Versuchsanordnung der Fig. 33 den Versuch mit 1,02 g Magnesiumband oder 0,76 g Aluminiumblech aus mit dem Unterschied, daſs man auf diese Metalle verdünnte Salzsäure, deren Formel HCl ist, wirken läſst, oder stellt den Versuch endlich mit 1,94 g Natrium an, welches man, um den Vorgang abzuschwächen, in Alkohol, statt in Säuren, einzusenken hat, so erhält man stets 1 *l* Wasserstoff, und die Rechnung ergibt als die Äquivalente die Zahlen

für Magnesium 12,18, für Aluminium 9,03, für Natrium 23,05.

Demnach stimmen die Äquivalentzahlen entweder mit den Atomzahlen überein, wie beim Natrium, *oder sie betragen die Hälfte oder ein Drittel derselben*, wie beim Magnesium bezw. Aluminium (s. Tabelle der Atomgewichte am Schluſs).

Man nennt diese Eigenschaft der Elemente ihre **Valenz** oder **Wertigkeit** und sagt also, das Natrium sei einwertig wie der Wasserstoff, Zink und Magnesium seien zweiwertig, und das Aluminium sei dreiwertig.

Nach den Formeln HCl für die Salzsäure und H_2SO_4 für die Schwefelsäure kommt auf 1 Atom Wasserstoff 1 Atom Chlor, auf 2 Atome Wasserstoff die Atomgruppe SO_4, welche bei chemischen Umsetzungen stets als solche zusammenbleibt und deshalb ein **Radikal** heiſst. Daher bezeichnet man das Chloratom als einwertig und das Radikal SO_4 als zweiwertig.

Aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} 2\,Na + 2\,HCl &= 2\,NaCl + H_2, \\ Mg + 2\,HCl &= MgCl_2 + H_2, \\ 2\,Al + 6\,HCl &= 2\,AlCl_3 + 3\,H_2, \\ 2\,Al + 3\,H_2SO_4 &= Al_2(SO_4)_3 + 3\,H_2 \end{aligned}$$

geht ferner hervor, daſs sich 1 Atom Natrium mit 1 Atom Chlor, 1 Atom Magnesium mit 2 Atomen Chlor, 1 Atom Aluminium mit 3 Atomen Chlor, und 2 Atome Aluminium mit 3 Radikalen SO_4 verbinden, daſs also **die Stoffe immer in solchen Mengen zusammentreten, welchen gleichviele Wertigkeitseinheiten entsprechen.** Man muſs sich gleichsam vorstellen, daſs die einwertigen Atome Natrium und Chlor nur **einen** Ort, an welchem die Bindung erfolgt, aufzuweisen haben, während dem Magnesiumatom **zwei**, dem Aluminiumatom **drei** solche Bindungsorte zukommen.

Um die Valenz eines Atoms oder Radikals am Symbol zum Ausdruck zu bringen, setzt man über dasselbe die betreffende römische Ziffer und deutet die Bindungsorte durch Striche an, schreibt also:

$$\overset{I}{Na}-\overset{I}{Cl},\quad \overset{I}{Cl}-\overset{II}{Mg}-\overset{I}{Cl},\quad \begin{matrix} \overset{I}{Cl} & & \overset{I}{Cl}, \\ & \diagdown\overset{III}{Al}\diagup & \\ & | & \\ & \underset{Cl.}{\overset{}{I}} & \end{matrix}\quad \overset{I}{H}-\overset{II}{SO_4}-\overset{I}{H}.$$

Für diejenigen Metalle, welche den Wasserstoff aus Säuren zu verdrängen nicht imstande sind, ermittelt man die Äquivalente durch die quantitative

Analyse ihrer Chloride, indem man daraus diejenige Menge des Metalles berechnet, welche auf 35,45 Gewt. Chlor, nämlich 1 Atommenge Chlor, kommt.

Es gibt aber noch eine andere Methode der Äquivalentbestimmung. In eine Lösung von Bleiacetat (1 Gewt. Salz : 25 Gewt. Wasser), in welcher sich ein Atom Blei in einem ähnlichen Zustand befindet, wie ein Atom Zink in der Zinksulfatlösung, senke man einen vorher gewogenen Streifen blanken Zinkblechs ein. Das Blei scheidet sich dann, wie Fig. 34 zeigt, in bestimmter Menge metallisch aus (Bleibaum), während sich eine bestimmte Menge Zink löst. Die Menge des gelösten Zinks ist äquivalent der von ihr substituierten Menge Blei. Beide Mengen verhalten sich wie 32,7 : 103,5. Da das Atomgewicht des Bleis 206,9 ist, so ist das Bleiatom zweiwertig. Ebenso scheidet das Zink, während es selbst in bestimmter Menge in Lösung geht, aus den Lösungen des Kupfersulfats das Kupfer, des Quecksilberchlorids das Quecksilber, des Silbernitrats das Silber aus. Die Äquivalente dieser Metalle sind

für Kupfer 31,8, für Quecksilber 100,15, für Silber 107,93;

und da die entsprechenden Atomzahlen 63,6, 200,3 und 107,93 heifsen, so sind in jenen Lösungen die Atome Kupfer und Quecksilber zweiwertig, während das Silberatom einwertig ist.



Fig. 34. Fällung des Bleies durch Zink.

Aufgaben:

24. Welches ist das Äquivalentgewicht des Eisens, wenn 1,5 g Eisen aus verdünnter Schwefelsäure 636 ccm Wasserstoff von 18° und 760 mm Druck verdrängen?

25. Wie grofs ist das Wasserstoffvolumen im Normalzustand, welches durch 0,5 g Natrium verdrängt wird?

26. Welches ist die Valenz des Kupferatoms im Kupferchlorid, wenn die Analyse des letzteren 47,3% Kupfer und 52,7% Chlor ergeben hat?

27. Welches ist die Valenz des Platinatoms, wenn die Analyse des Platinchlorids 57,9% Platin und 42,1% Chlor ergeben hat?

§ 13.

Knallgas.

Nachdem die elementaren Gase Sauerstoff und Wasserstoff einzeln für sich behandelt sind, fragt es sich: wie wirken sie chemisch aufeinander ein?

Man gehe von folgendem Versuch aus. Die elektrische Energie vermag vielfach, wie die Wärme, auf chemische Verbindungen zersetzend zu wirken. Man nennt diese Wirkungsweise **Elektrolyse**. Die Poldrähte einer galvanischen Stromquelle lege man an die als Elektroden bezeichneten Platinbleche G G (Fig. 35) an, welche in der Wand der Schenkel eines U-Rohres befestigt sind. Die letzteren sind an den oberen Enden mit Hähnen und an der Biegungsstelle mit einem aufrechten Füllrohr ausgestattet und enthalten Wasser, welchem aus später zu erörternden Gründen etwas Schwefelsäure beigemischt ist. Die Elektrolyse verläuft nun so, wie wenn nur das Wasser zersetzt wird. Es steigen von den Elektroden Gasblasen auf, und zwar 1 Volumen Sauerstoff von der Anode, bei welcher der galvanische Strom eintritt (+), und 2 Volumen Wasserstoff von der Kathode (—), bei welcher der Strom aus-

tritt. — Fig. 36 zeigt die Elektrolyse des Wassers in der Flasche A. B sind zwei als Stromquelle dienende Bleiakkumulatoren, und C is ein Wecker, welcher angeben soll, ob überhaupt der Strom das angesäuert Wasser in A passiert. Um den Wecker einzuschalten, setze man den Stöpse aus dem Loch b des Umschalters F in das Loch a Bei dem vorliegenden Versuch mischen sicl die abgeschiedenen beiden Gase und treten durcl das gemeinsame Gasentbindungsrohr D in di Schale E, wo sie im Seifenwasser einen aus grofse Blasen bestehenden Schaum bilden. Nachdem ma den Stromkreis geöffnet, und die Flasche A entfernt hat, berühre man den Seifenschaum mi einer Kerzenflamme. Es erfolgt eine von einen lauten Knall begleitete chemische Vereinigun der beiden Gase. Daher nennt man das Gemiscl von Wasserstoff und Sauerstoff **Knallgas**. Die Explosion ist noch heftiger, wenn man die kleine dickwandige, mit eingeschmolzenen Platindrahtelektroden und etwas angesäuertem Wasser versehene Glasbombe (Fig. 37 $^1/_2$ nat. Gr.) elektrolytisch mit Knallgas ladet (so dafs es sich unter einen Druck von etwa 6 bis 8 Atm. befindet), dann di Bombe umkehrt und zwischen den Elektroden de elektrischen Funken überspringen läßt, der di Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff ebens schnell einleitet wie die Hitze einer Kerzenflamme Die Wirkung der Explosion ist so gewaltig, daß die Glasmasse zu Staub zertrümmert wird, und daher hat man auch versucht, komprimiertes Knall-

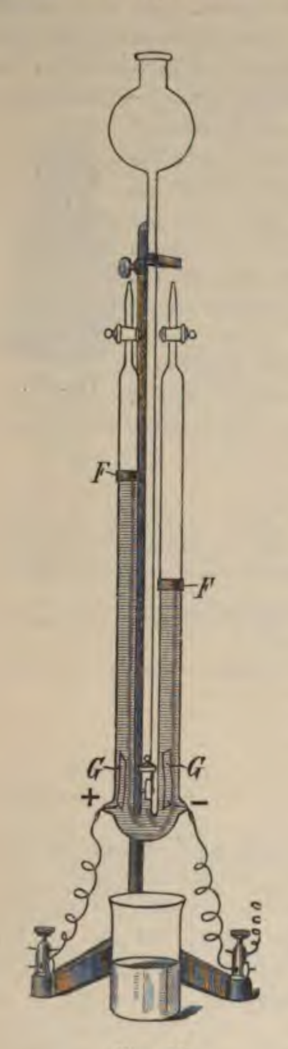


Fig. 35.
Elektrolyse des angesäuerten Wassers.

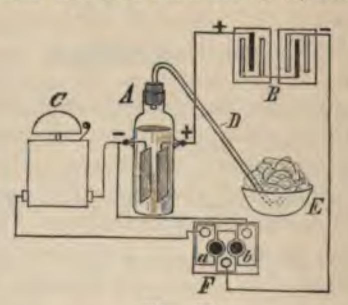
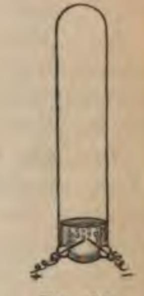


Fig. 36.
Knallgasentwicklung durch Elektrolyse.


Fig. 37.
Knallgasbombe.

gas zu Sprengzwecken in Bergwerken und Steinbrüchen zu verwenden, als die chemische Energie, welche dem Knallgasgemisch inne wohnt, zu mechanischer Arbeitsleistung heranzuziehen.

Auch ein Gemisch von Wasserstoff und Luft vermag bei der Zündun

den dasselbe einschließenden Glasbehälter zu zerschmettern. Man darf daher beim Gebrauch des Wasserstoffs eines Gasentwicklungsgefäßes oder eines Gasometers nie die Vorsicht außer acht lassen, kleinere Gasmengen auf die Anwesenheit von Sauerstoff zu prüfen. Die Explosibilität eines Gemisches von Wasserstoff und Luft wird durch den Versuch mit einem starkwandigen Kugelrohr (Fig. 38) anschaulich gemacht, dessen Kugel einen Durchmesser von höchstens 5 cm haben darf, und dessen oberes Ende zu einer feinen, zu den Dimensionen der Kugel passenden Spitze ausgezogen ist. Führt man durch diese vertikal befestigte Explosionspipette Wasserstoff, zündet ihn an und entfernt sehr rasch von der unteren Öffnung den Pfropfen, so sieht man, daß die Flamme sehr bald kleiner wird. Indem Luft von unten her angesaugt wird, entwickelt sich allmählich das explosible Gemisch, welches durch die nach unten durchschlagende Flamme sich selbst zur Explosion bringt.

Es ist einleuchtend, daß die Heftigkeit der Knallgasexplosionen dann ihr Maximum erreicht, wenn auf die vorhandene Wasserstoffmenge nicht mehr und nicht weniger Sauerstoff kommt, als zur Verbrennung notwendig ist. Ein Überschuß des einen oder anderen Gases kann den Vorgang nur hemmen, denn keins von beiden ist **für sich allein** brennbar; hält man einen mit Wasserstoff gefüllten Zylinder mit der Mündung nach unten und führt eine brennende Kerze ein (Fig. 39), so erlischt letztere, nachdem das Gas an der Mündung entzündet ist. Knallgasgemische, welche auf 6 Volumen Wasserstoff 1 Volumen Sauerstoff, oder auf 2 Volumen Wasserstoff 11 Volumen Sauerstoff enthalten, lassen sich überhaupt nicht mehr zur Explosion bringen.

Wasserstoff

Fig. 38. Explosionspipette.

Fig. 39. Die Kerzenflamme erlischt im Wasserstoff.

Die mechanische Wirkung einer Knallgasexplosion erklärt sich durch die Entwicklung der Wärme, welche, wie ein späterer Versuch (§ 15) zeigen wird, der Gasmenge proportional ist und die gasförmigen Verbrennungsprodukte so stark erhitzt, daß der sich hierdurch ausbildende Druck die zu schwachen Gefäßwände zertrümmert.

Der Begriff Knallgas läßt sich auch ausdehnen auf die Gemische von Luft mit anderen brennbaren Gasen, wie Leuchtgas und Grubengas, ferner mit den Dämpfen leicht verdunstender, brennbarer, „feuergefährlich“ genannter Flüssigkeiten, wie Äther, Benzin, Petroleum, Schwefelkohlenstoff, und endlich mit festen, zu feinem Staub verwandelten Brennstoffen, wie Kohlen- und Korkstaub oder Mehl. Sehr häufig schon haben die Explosionen solcher im großen auftretender Gemische die fürchterlichsten Wirkungen zur Folge gehabt. Anderseits macht man sie durch sorgfältige, sich automatisch regulierende Abmessung der Quantitäten zur Konstruktion kleinerer Maschinen (Gaskraftmaschinen, Benzin- und Petroleummotoren, Automobile) mit bestem Erfolg nutzbar.

Zur Demonstration solcher Knallgasexplosionen mögen folgende Versuche dienen: Einen Messingzylinder von höchstens 200 ccm Inhalt und einer mindestens 1 cm betragenden Wandstärke fülle man mit Sauerstoff, füge 1 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu, schüttle kräftig, bis der letztere verdunstet ist, und nähere dann der Mündung des Zylinders einen auf etwa 200° erhitzten Feuerhaken; es erfolgt ein betäubender Knall. Dieser ist noch gewaltiger, wenn man in dem Zylinder Acetylengas mit Sauerstoff im Verhältnis 1:3 mischt und das Gemisch mit einer Flamme entzündet. — Durch das Rohr B (Fig. 40) leite man in die etwas Äther enthaltende Flasche A Sauerstoff oder Luft und führe durch C das Knallgasgemisch in die mit Seifenlösung versehene Schale D. Nach Entfernung der Flasche A berühre man den Seifenschaum mit einer Flamme; die Explosion ist zuweilen so heftig, dafs die Schale zerrissen wird.

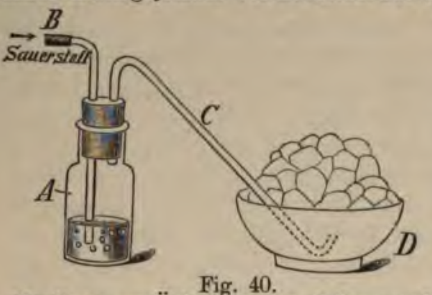
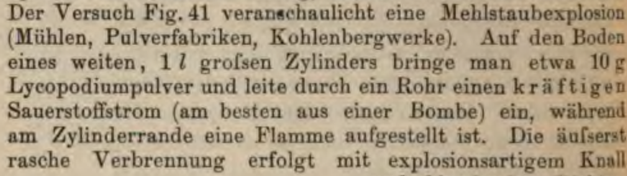


Fig. 40.
Knallgas aus Ätherdampf und Sauerstoff.



Der Versuch Fig. 41 veranschaulicht eine Mehlstaubexplosion (Mühlen, Pulverfabriken, Kohlenbergwerke). Auf den Boden eines weiten, 1 *l* grofsen Zylinders bringe man etwa 10 g Lycopodiumpulver und leite durch ein Rohr einen kräftigen Sauerstoffstrom (am besten aus einer Bombe) ein, während am Zylinderrande eine Flamme aufgestellt ist. Die äufserst rasche Verbrennung erfolgt mit explosionsartigem Knall und blendender Lichterscheinung.



Fig. 41.
Mehlstaubexplosion.

Fig. 42.
Wasserstoffflamme in der Luft der Glocke.

Wird aber der Wasserstoff oder ein anderes brennbares Gas oder auch der Dampf einer brennbaren Flüssigkeit in kleinen Mengen aus einer Öffnung einer Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre fortdauernd zugeführt, so hat man die Erscheinung einer ruhig brennenden **Flamme.** Die Versuchsanordnung Fig. 42, nach welcher der aus F austretende Wasserstoff in der unter Wasser abgesperrten Luft der Glocke G verbrennt, ist nach Früherem ohne weiteres verständlich. Ist der Sauerstoff der Luft verbraucht, so erlischt die Flamme des Wasserstoffs. Als Verbrennungsprodukt machen sich an den Wänden der Glocke G die Wassertröpfchen deutlich bemerkbar.

Während die Hitze einer in der Luft brennenden Wasserstoffflamme einen 0,2 mm dicken Platindraht nur bis zur Weifsglut erhitzt, kommt der Draht in der Flamme des Knallgasgebläses leicht zum Schmelzen. Dasselbe besteht aus einem Daniellschen Hahn, nämlich einem weiteren Rohr a (Fig. 43), welchem durch c Wasserstoff, und einem engeren, mit a fest verschraubten Rohr b, welchem Sauerstoff zugeleitet wird, so dafs sich beide Gase immer nur in kleinen Mengen an den Mündungen der Röhren mischen können. Die Temperatur der Knallgasgebläseflamme ist zwar sehr hoch, kann aber 2500° nicht übersteigen, weil bei diesem Hitzegrad die etwa mehr erzeugte Wärme immer wieder zur Zersetzung des entstehenden Wasserdampfes verbraucht werden würde. Immerhin ist sie eine der höchsten, durch Verbrennung erreichbaren Temperaturen, die nur durch die Temperatur des elektrischen Ofens übertroffen werden. Der Stahl einer Feile verbrennt in der Knallgasgebläseflamme mit glänzendem Funkenregen.

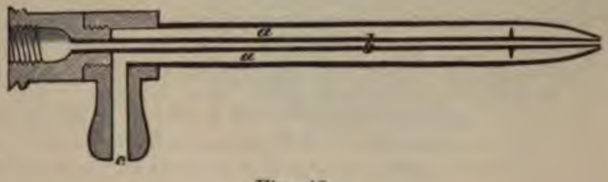


Fig. 43.
Daniellscher Hahn.

Nur wenige feste Stoffe widerstehen der Temperatur dieser Flamme. Zu ihnen gehört der gebrannte Kalk, welcher, ohne zu schmelzen, hellste Weifsglut annimmt und daher in Kombination mit der Flamme eines Daniellschen Hahnes (welcher gewöhnlich mit dem billigeren Leuchtgas gespeist wird) als Drummondsches Kalklicht für Projektionszwecke benutzt wird. Auch zur Konstruktion des Platinschmelzofens (Fig. 44) findet das Knallgasgebläse Verwendung. Der Ofenraum ist zur Vermeidung der durch Strahlung etwa entstehenden Wärmeverluste aus den Platten A von gebranntem Kalk zusammengesetzt. Die das Metall enthaltende Kapsel C steht auf dem Kalkklotz B. Die Hähne D und E leiten Wasserstoff, bezw. Sauerstoff zu, während bei F die Verbrennungsprodukte entweichen.

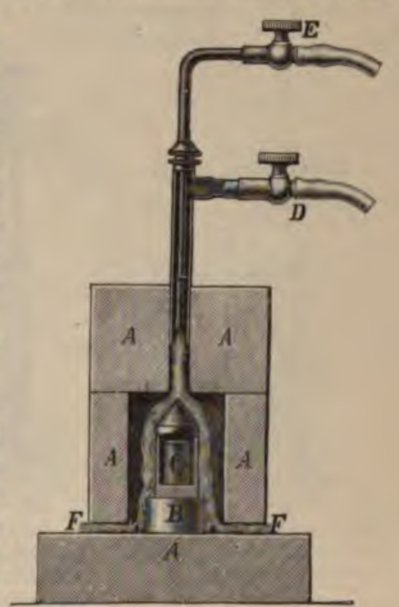


Fig. 44.
Platinschmelzofen.

In der Beleuchtungstechnik finden jetzt vielfach die Gasselbstzünder Verwendung. Das Prinzip, auf welchem sie beruhen, wurde schon im Jahre 1823 von Döbereiner zur Konstruktion eines Feuerzeuges benutzt, welches viele Jahre vor der Erfindung der Zündhölzer in Gebrauch war und noch heute ist.

Das Gefäfs A (Fig. 45) enthält verdünnte Schwefelsäure. An dem Deckel die unten offne Glocke C gekittet, in welche der Zinkkolben D hinabragt. Niederdrücken des Hebels E entweicht der Wasserstoff in Gestalt eines dünnen St gegen eine Kapsel F. Diese birgt eine kleine Menge fein verteiltes Platin, Pl schwamm genannt, welcher allmählich ins Glühen gerät und den Wasserstoff entzi Der Vorgang ist ein katalytischer, denn das ihn beschleunigende Platin bleibt Schwefelsäure und Zink rein (namentlich arsenfrei) sind, chemisch unverändert, also ähnlich wie das Schmiermittel einer Maschine. Seine Wirkungsweise wird deutlicher, wenn man etwa 100 ccm Knallgas (2 Volumen Wasserstoff + 1 Vo Sauerstoff) in einem Zylinder über Quecksilber absperrt und in dasselbe eine welche aus einem Gemisch von Ton und etwas Platinschwamm hergestellt ist, b Man sieht das Quecksilber in dem Zylinder aufsteigen, und zwar anfangs langsam, immer schneller, weil das Platin die chemische Vereinigung beider Gase infolge sich steigernden Erwärmung beschleunigt. Wegen der Beimischung des Tones aber seine Temperatur unterhalb 600°, andernfalls jene Vereinigung der Gas Explosion vor sich gehen würde. —

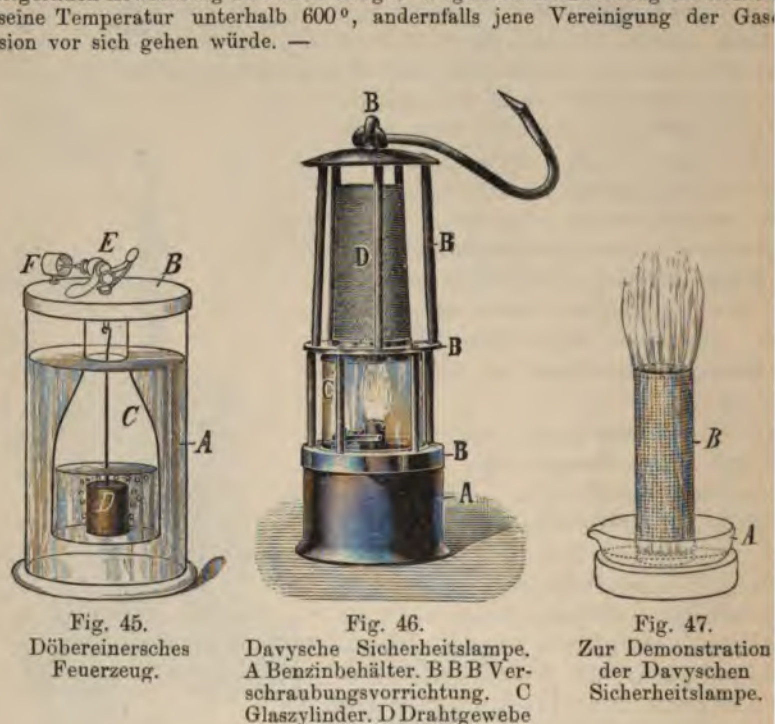


Fig. 45. Döbereinersches Feuerzeug.

Fig. 46. Davysche Sicherheitslampe. A Benzinbehälter. B B B Verschraubungsvorrichtung. C Glaszylinder. D Drahtgewebe oben verschlossen.

Fig. 47. Zur Demonstration der Davyschen Sicherheitslampe.

Während das Platin ein Mittel ist, die Zündung eines Knallgasgemi herbeizuführen, beruht die Konstruktion der Davyschen Sicherheitsla (Fig. 46) auf einer Vorkehrung, jene Zündung zu verhindern. Ihre Wirk weise wird durch folgende Versuche erkennbar. In die Schale A (Fig giefse man etwas Alkohol, setze in denselben den Zylinder B aus Mes drahtgewebe und werfe durch B ein brennendes Zündholz. Bald wird Alkoholflamme immer länger, bis sie aus B emporlodert, und erst nach ei Minuten entzündet sich auch der aufserhalb des Zylinders B befind Alkohol in der Schale A. Dies liegt daran, dafs das Messing anfangs die W

Alkoholflamme genügend ableitet, so daſs der Alkohol auſserhalb Zylinders B seine Entzündungstemperatur noch nicht erreicht. Nach nach aber wird das Messing so heiſs, daſs dieser Alkohol entzündet wird. Durch ein mit einem Boden aus Messingdrahtgewebe versehenes Gefäſs sich, wie Fig. 48 zeigt, brennendes Terpentinöl in eine Schale gieſsen, elche die Flüssigkeit nicht brennend hineinflieſst. — Die Wirkung eines ldrahtgewebes ergibt sich ferner daraus, daſs man die Flamme Bunsenbrenners zum Erlöschen bringen kann, indem man ein tnetz in dieselbe bis zum Brennerrand niederdrückt. — Auch nallgaspipette (Fig. 49), deren Kugel A einen Durchmesser von ı hat, veranschaulicht diesen Vorgang. Läſst man unten ıtgas einströmen, welches man bei C entzündet, und zieht den Pfropfen B schnell ab, so dringt Luft in A ein. Die ne senkt sich schlieſslich in den Pipettenhals hinunter, kann A nicht erreichen, weil sie sich an dem Drahtnetzpfropfen ; zum Erlöschen abkühlt. In ähnlicher Weise wirkt das 'lamme nach auſsen hin gut ieſsende Drahtgewebe der rheitslampe (Fig. 46). Beman mit der letzteren einen Knallgas gefüllen Raum, so ıt die Lampe oder sie brennt so ıer, daſs man auf die Gefahr rksam gemacht wird.



Fig. 48.
Brennendes Terpentinöl wird durch ein Metallsieb gegossen.



Fig. 49.
Wie eine Leuchtgasexplosion verhindert wird.

Aufgaben:

28. Wieviel *l* Knallgas im Norıtand erhält man durch die Elek- von 2 g Wasser?
29. Wieviel cbm Leuchtgas muſs Zimmer, welches 9 m lang, 6 m und 5 m hoch ist, ausströmen, die Explosibilität einerseits be-, anderseits wieder aufhören ınd wenn die Grenzen der Exlität 7 bis 30 % Leuchtgasgehalt ısetzen?

§ 14.

Das Molekulargewicht des Wassers.

Aus verschiedenen früheren Versuchen ist zu schlieſsen, daſs das Wasser hemische Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff ist. Indessen mögen hst noch einige Versuche folgen, die nicht allein jene Tatsache bestätigen, rn noch neue Ergebnisse bringen sollen.

Das starkwandige, etwa 40 cm lange Eudiometerrohr B (Fig. 50) enthalte 10 ccm elektrolytisch hergestelltes Knallgas. Letzteres ist in dem Kropfler A durch Quecksilber abgesperrt. Schlägt der Induktionsfunken zwischen

den oben im Rohr eingeschmolzenen Platindrähten C C über, so bild
tatsächlich Wasser. Dasselbe ist im ersten Moment der Entstehung
förmig, doch kondensiert sich der Dampf schnell, und deshalb füllt das
silber das Rohr B bis auf einen kleinen Wasser
vollständig aus. Fügt man dem Knallgas v
Explosion einen kleinen Überschufs von Was
oder Sauerstoff hinzu, so zeigen sich diese Gas
nach der Explosion unverändert.

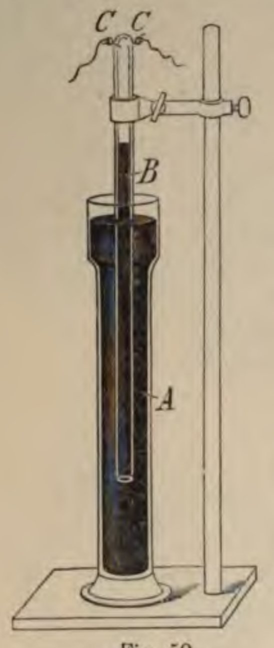


Fig. 50.
Knallgasexplosion im Eudiometerrohr.

Demnach würden sich 2 l oder 2·
= 0,179 g Wasserstoff mit 1 l oder 1,429 g
stoff zu 1,608 g Wasser vereinigen. Es steh
in der Verbindung Wasser die Gewichts
Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnis 0,179
oder 1 : 8. Aber Wasser bildet sich auch,
der Wasserstoff über gewisse erhitzte Metallox
leitet wird. Er entzieht ihnen den Sauerstoff,
weicht Wasserdampf, und das Metall bleibt
Man sagt, das Metalloxyd sei **reduziert**.
Fig. 26 S. 31 bedeutet K eine etwas Bleiox
haltende Kugelröhre. Wird dieselbe, nachd
Luft aus den Apparaten durch den aus F
menden und getrockneten Wasserstoff verdrä
erhitzt, so entweicht Wasserdampf, und nach
Zeit ist soviel Blei vorhanden, dafs es sic
giefsen läfst.

Behandelt man in gleicher Weise das
rote Eisenoxyd, so erhält man elementares
von sammetschwarzer Farbe und so feiner Vert
dafs es sich, wenn es noch heifs durch die Luft geschleudert wird, schnell
zu Oxyd oxydiert, wobei die entbundene Wärme die Massenteilchen zum
bringt (Eisenpyrophor). Nach dem Erkalten der Kugelröhre im Wass
strom würde sich das reduzierte Eisenpulver in einer Achatreibschale zu g
den Metallflitterchen zusammenpressen lassen. Den Reduktionsvorgang
schaulicht die Gleichung

$$Fe_2O_3 + 3\,H_2 = 2\,Fe + 3\,H_2O.$$

Wäre lediglich die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff die Ursach
Reduktion, so wäre die Oxydation des Eisens durch Wasserdampf (S. 29), welch
eine ähnliche, nur von rechts nach links zu lesende Gleichung auszudrücken
erklärlich, weil man behaupten müfste, dafs im Gegensatz zu obiger Annahme das
zum Sauerstoff eine gröfsere Affinität haben müfste als der Wasserstoff. Es si
bei chemischen Vorgängen, und zwar bei solchen, bei denen flüssige und gas
Stoffe in Aktion treten, noch andere Faktoren mafsgebend. Würde man in je
Kolben einerseits Eisenoxyd und Wasserstoff, anderseits Eisenpulver und Wasse
gleich hohen Temperaturen aussetzen, so würde sich zeigen, dafs in gleichen Vo
der gasförmigen Inhalte beider Kolben die Wasserstoff- und W
dampfmengen in demselben Verhältnis stehen. Es entwickelt sich
ersten Fall Wasserdampf, im anderen Fall Wasserstoff bis zu einer gew
Grenze, nämlich bis das bestimmte (nur noch von der Temperatur abh

Verhältnis Wasserdampf: Wasserstoff erreicht ist. Bei den Versuchsanordnungen Fig. 23 und Fig. 26 verlassen also den Apparat Gemische von Wasserdampf und Wasserstoff. **(Gesetz der Massenwirkung. Umkehrbare Reaktionen.)**

Führt man den Reduktionsversuch mit Kupferoxyd aus, welches sich im Kugelrohr A (Fig. 51) befindet, fängt den entstehenden Wasserdampf im Chlorcalciumrohr B ab und läfst nach einiger Zeit bei fortdauernder Wasserstoffströmung den Apparat erkalten, so zeigt A eine Gewichtsabnahme von 2 g (Gewicht des abgegebenen Sauerstoffs) und B eine Gewichtszunahme von 2,25 g (Gewicht des absorbierten Wasserdampfes). Demnach verhalten sich die Gewichtsmengen Wasserstoff und Sauerstoff, welche sich zu Wasser vereinigen, wie (2,25—2) : 2 oder wiederum wie 1 : 8.

Die Frage, in welcher Beziehung die 3 Volumen des aus 2 Volumen Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff bestehenden Knallgasgemisches zu dem Volumen des nach der Vereinigung beider erhaltenen Wassers stehen, wenn letzteres in Dampfform gemessen wird, entscheidet der

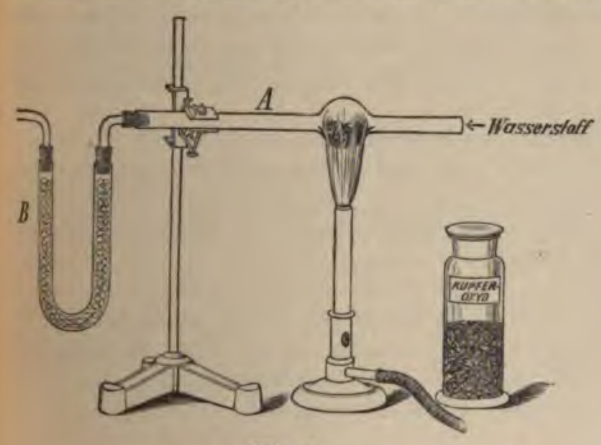


Fig. 51.
Reduktion des Kupferoxyds durch Wasserstoff.

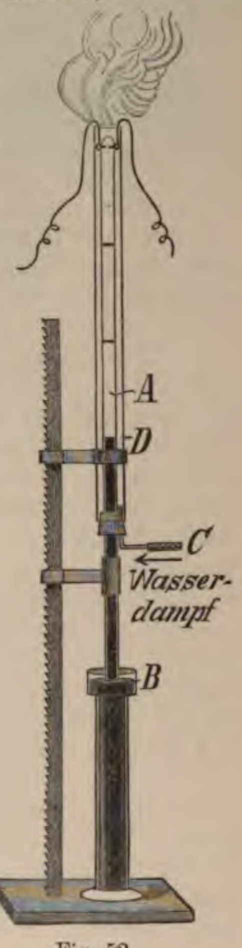


Fig. 52.
Synthese des Wassers.

folgende Versuch Fig. 52. Das etwa 1 m lange und 1 cm weite Eudiometerrohr A, welches im Kropfzylinder B steht, ist, wie die Ringe angeben, bei einer Temperatur von 100°, die mittels des bei C eintretenden Wasserdampfes hergestellt wird, mit 3 Volumen Knallgas über Quecksilber gefüllt. Im Moment, wo zwischen den oben in A eingeschmolzenen Platindrähten der Induktionsfunken überspringt, schiefst das Quecksilber in A in die Höhe und erreicht, wofern man durch weiteres Einsenken des Rohres A in den Kropfzylinder den Abstand der Quecksilberniveaus gleich der Säule BD macht, genau den zweiten Ring. Mithin ergeben 3 Volumen Knallgas von 100° 2 Volumen Wasserdampf von 100°, oder:

$$\begin{array}{c} \boxed{H_2} \\ \boxed{H_2} \end{array} + \boxed{O_2} = \boxed{H_2O}\boxed{H_2O}$$

Dieser Versuch führt zu wichtigen Folgerungen. Im Gaszustand ist di Masse eines Stoffes, sei es eines Elementes oder einer Verbindung, physikalisc soweit zerkleinert, als nur möglich, also in Molekeln. Da ferner für alle Gas unabhängig von ihrem Stoff, die Gesetze, welche die Beziehungen des Ga volumens zu dem Druck und der Temperatur regeln (S. 20), in gleicher Wei gelten, so mufs **in gleichen Volumen aller Gase, welche bei gleichem Druc und gleicher Temperatur gemessen sind, eine gleiche Anzahl Molekel enthalten sein (Avogadrosche Regel** 1811). Mithin läfst sich für obig Schema setzen:

2 Molekeln Wasserstoff + 1 Molekel Sauerstoff = 2 Molekeln Wasser.

Da aber in jeder Wassermolekel Sauerstoff ist, so mufs sich die eine Molek Sauerstoff während des chemischen Verbindungsvorgangs mindestens in zw Teile gespalten haben, und dafs es deren nur zwei sind, ergibt sich dara dafs sich bei keiner Reaktion, an welcher der Sauerstoff teilnimmt, die A nahme einer Spaltung seiner Molekel in 4, 6 oder 8 Teile rechtfertigen läfst. Dah sind die beiden Teile, in welche die Sauerstoffmolekel zerfällt, als die **Saue stoffatome** anzusehen. Wird also das Atomgewicht für Sauerstoff = 16 geset so ist sein Molekulargewicht 32.

Wie die Sauerstoffmolekeln, so bestehen auch die Molekeln des Wasse stoffs, Stickstoffs, Chlors und der anderen gasförmigen Nichtmetalle (mit Au nahme der Edelgase Argon, Helium etc.) aus zwei Atomen, und man hat di bei der Aufstellung chemischer Reaktionsgleichungen zu berücksichtigen, da also strenggenommen nicht schreiben

$$H_2 + O = H_2O, \text{ sondern } 2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O.$$

Aus der Avogadroschen Regel folgt aber ferner, dafs die absoluten Gewich gleicher Volumen verschiedener Gase gleichzeitig die **relativen Molekularg wichte** der gasförmigen Stoffe sind. 1 *l* Sauerstoff wiegt 1,429 g, 1 *l* Wasse stoff 0,0895 g. Folglich ergibt sich das Molekulargewicht des Wasserstoffs a der Proportion

$$1{,}429 : 0{,}0895 = 32 : x$$

$x = 2{,}016$, also sein Atomgewicht ist 1,008. [1])

Nach diesen Auseinandersetzungen mufs die Wassermolekel aus 2 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zusammengesetzt sein, ihre Formel ist al

1) Lange Zeit setzte man, da der Wasserstoff der leichteste Stoff ist, das Wassersto atom = 1 und bezog hierauf die Atomgewichte der anderen Elemente. Der Sau stoff hätte dann das Atomgewicht 15,88. Da aber verhältnismäfsig wenige Elemen Wasserstoffverbindungen eingehen, und diese häufig nicht beständig genug sind, wi rend der Sauerstoff sehr viele und stabile Oxyde liefert, so hat man sich neuerdin entschlossen, die Atomgewichte der Elemente auf das Atomgewicht des Sauerstoffs beziehen und dieses = 16 zu setzen, obwohl didaktische Gründe dagegen sprech denn die eigentliche Einheit ist nunmehr das Atom eines nicht existierenden E ents, welches 16 mal leichter als Sauerstoff sein müfste.

H_2O, und das Molekulargewicht ist 18,016, oder rund 18, folglich 9 mal so groſs, wie das Gewicht einer Molekel Wasserstoff. Mit diesen Schlüssen stimmt auch das Ergebnis der Reduktion des Kupferoxyds überein, denn da auf 2 Atome oder 2,016 Gewt. Wasserstoff 1 Atom oder 16 Gewt. Sauerstoff kommen, so ist das Gewichtsverhältnis tatsächlich 1 : 8.

Die Gewichtsmenge von 32 g Sauerstoff, die man eine **Grammmolekel** oder ein **Mol** nennt, nimmt im Normalzustand den Raum von 22,4 *l* ein. **Folglich muſs die Anzahl Gramme, welche 22,4 Liter irgend eines anderen einheitlichen Gases im Normalzustand wiegen, das Molekulargewicht des betreffenden Stoffes sein.** Letzteres kann man also ermitteln, indem man von einer bestimmten Gewichtsmenge des zu prüfenden Stoffes ausgeht, diese in Gasform bringt, das Gasvolumen auf den Normalzustand reduziert und durch eine einfache Proportion das Gewicht von 22,4 *l* berechnet. Kennt man das Molekulargewicht des Stoffes und auſserdem seine durch die quantitative Analyse festgestellte prozentische Zusammensetzung, so läſst sich auch die Formel des Stoffes finden.

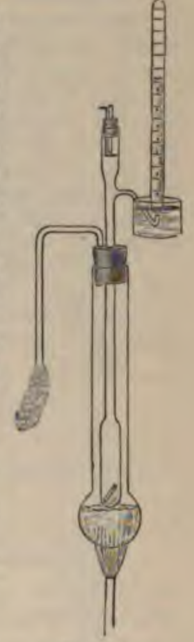


Fig. 53.
Dampfdichtebestimmung.

Ein Beispiel möge dieses Verfahren erläutern. Ein Gefäſs (Fig. 53) von ungefähr 100 ccm Inhalt verengt sich nach oben zu einer etwa 50 cm langen Röhre, welcher ein Gasentbindungsrohr angeschmolzen ist. Das Gefäſs ist von einem weiteren Gefäſs umgeben, welches eine Heizflüssigkeit von solchem Siedepunkt enthält, daſs bei demselben der zu prüfende Stoff ebenfalls verdampft. Als Versuchsobjekt sei Alkohol gewählt (Chloroform eignet sich noch besser). Es genügt dann Wasser als Heizflüssigkeit. Die abgewogene Menge Alkohol betrage 0,107 g. Sie befinde sich in einem Fläschchen, welches oberhalb der Gasentbindungsröhre angebracht ist. Ist das Wasser einige Minuten im Sieden erhalten, so daſs aus der Gasentbindungsröhre keine Luftblasen mehr entweichen, so schiebe man diese Röhre nter die Öffnung eines mit Wasser gefüllten und in ccm eingeteilten Meſsrohres und lasse jenes Fläschchen hinabfallen. Sobald der Alkohol verdampft, sammelt sich im Meſsrohr die von ihm verdrängte Luft an. Senkt man das Meſsrohr in einen Zylinder mit Wasser ein, bis die Niveaus gleich sind, so steht das Wasser bis zum Teilstrich 57,4. Die Temperatur der Luft betrage 20° und der Barometerstand 756 mm. Da bei 20° der Dampfdruck des Wassers 17,4 mm ist, so nehmen 0,107 g Alkoholdampf bei 20° und einem Druck von 756—17,4 = 738,6 mm den Raum von 57,4 ccm ein. Dieses Volumen reduziert sich bei 0° und 760 mm Druck auf 51,9 ccm. Demnach ist nach der Proportion

$$51{,}9 : 0{,}107 = 22400 : x$$

x = 46,2 das Molekulargewicht des Alkohols **(Luftverdrängungsverfahren)**.

Die quantitative Analyse des Alkohols hat ergeben: 52,2 % Kohlenstoff, 13,0 % Wasserstoff und 34,8 % Sauerstoff. Da nun 12 Gewt. Kohlenstoff 1 Atom Kohlenstoff darstellen, so würden 52,2 Gewt. Kohlenstoff 52,2 : 12 = 4.37 Atomen entsprechen. Ferner würden 13 Gewt. Wasserstoff 13 Atome Wasserstoff und 34.8 Gewt. Sauerstoff 34,8 : 16 = 2,17 Atome Sauerstoff repräsentieren. Das Verhältnis der Zahlen der Atome 4,37 : 13,00 : 2,17 vereinfacht sich aber zu 2 : 6 : 1 oder 4 : 12 : 2 oder 6 : 18 : 3. Die Formel des Alkohols könnte daher lauten C_2H_6O oder $C_4H_{12}O_2$ oder $C_6H_{18}O_3$ etc. Nun würde aber nach der Formel C_2H_6O das Mol 2 . 12 + 6 . 1,008 + 16 = 46,048 g betragen,

1) Der Unterschied von 46,048 und 46.2 rührt von Versuchsfehlern her

und da durch obigen Versuch das Mol zu 46,2 g bestimmt ist, so hat man sich für die Formel C_2H_6O zu entscheiden.

Ist die Molekularformel eines Stoffes gegeben, so kann man auch das Gewicht irgend eines Volumens des Stoffes im Gaszustand oder auch das spezifische Gewicht seines Dampfes (Dampfdichte) in bezug auf Luft berechnen.

So hat das Ammoniakgas die Formel NH_3, also das Mol ist 17,064 g. Mithin wiegt 1 *l* 17,064 : 22,4 = 0,762 g, und da 1 *l* Luft 1,293 g schwer ist, so ist das spezifische Gewicht des Ammoniaks in bezug auf Luft 0,762 : 1,293 = 0,59. Allgemein findet man also die Dampfdichte, indem man das Molekulargewicht durch 22,4 . 1,293 oder durch 29 dividiert.

Aufgaben:

30. Welche Formel kommt der Salpetersäure zu, wenn sie 1,59 % Wasserstoff, 22,22 % Stickstoff und 76,20 % Sauerstoff enthält, und das Luftverdrängungsverfahren ergeben hat, dafs 60 ccm Dampf im Normalzustand 0,169 g wiegen?

31. Welche Formel hat die Essigsäure, wenn 0,17 g derselben in Dampfform unter normalen Verhältnissen den Raum von 63,5 ccm einnehmen, und die Analyse 39,9 % Kohlenstoff, 6,7 % Wasserstoff und 53,4 % Sauerstoff ergeben hat?

32. Welche Formel hat das Chloroform, wenn 0,324 g dieses Stoffes in Dampfform über Wasser bei 16° und 752 mm Barometerstand der Luft den Raum von 62 ccm einnehmen (Dampfdruck des Wassers bei 16° 13,54 mm), und das Chloroform aus 10,05 % Kohlenstoff, 0,84 % Wasserstoff und 89,11 % Chlor besteht?

33. Welche Dampfdichte berechnet sich für das Kohlendioxyd, wenn es die Formel CO_2 hat?

34. Wieviel g wiegen 500 *l* Ätherdampf bei 60° und 760 mm Druck, wenn der Äther die Formel $C_4H_{10}O$ hat?

35. Welches ist das Gewicht von 1 cbm Wasserdampf bei 100° und 750 mm Druck?

§ 15.

Die Bildungswärme des Wassers und das Gesetz der Erhaltung der Energie.

Die Versuche mit der Knallgasgebläseflamme bewiesen die hohe Temperatur der letzteren. Sie machten es anschaulich, dafs sich die Verbrennung des Wasserstoffs unter Entbindung grofser Wärmemengen vollzieht. Wie aber kann man diese messen?

Um zunächst eine Vorstellung von einer Wärmemenge zu erhalten, führe man folgenden Versuch aus. Zwei zylindrische Metallstücke aus Kupfer und Blei von je 100 g, an deren einem Ende ein Faden befestigt ist, erhitze man durch Eintauchen in siedendes Wasser auf 100° und bringe sie dann in je ein Gefäfs, welches 100 g Wasser von 0° enthält. Dieses Wasser wird offenbar durch die heifsen Metallstücke erwärmt, aber nicht auf 50°, wie man erwarten könnte, sondern das Kupferstück erhöht die Temperatur des Wassers nur um 8,5°, und das Bleistück sogar nur um 3°. Folglich hatten die beiden Metallstücke trotz ihres gleichen Gewichts und der gleichen Temperatur von 100° einen verschiedenen **Wärmeinhalt**, denn sie gaben verschiedene Wärmemengen ab. Die Einheit der Wärmemenge ist dasjenige Quantum Wärme, welches 1 g Wasser um 1° zu erwärmen vermag, und wird eine Calorie, abgekürzt cal, genannt. Durch das Kupfer nahmen also die 100 g Wasser, indem sie sich um 8,5° erwärmten, 850 cal, durch das Blei nur 300 cal auf, weil das Blei die 100 g Wasser um 3° erwärmte.

Nach dieser Feststellung der Wärmeeinheit ist folgender Versuch (Fig. 54) verständlich. Das U-Rohr A trägt auf dem kürzeren Schenkel den Vorstoſs B, und dieser den Daniellschen Hahn C, dessen kleine Knallgasflamme c gegen einige Marmorstückchen gerichtet ist, die ein Zerspringen des Vorstoſses verhindern sollen. Das Rohr D ruht, wie auch das seitliche Rohr des Hahnes, auf dem Rande eines Zylinders E, welcher 2 *l* Wasser enthält. Im Moment, wo die Flamme c in den Vorstoſs B eingeschoben wurde, zeigte das Thermometer F die Temperatur von 20,0° an. Diese war auf 26,6° gestiegen, nachdem etwa 5 *l* Wasserstoff und 2,5 *l* Sauerstoff verbraucht waren, und man durch Auf- und Abbewegen des Rührers G für eine gleichmäſsige Verteilung der freigewordenen Verbrennungswärme gesorgt hatte. Im U-Rohr A hatten sich 4 g Wasser als Produkt der Verbrennung angesammelt, wie durch die Gewichtszunahme des ganzen U-Rohres samt des Hahnes und Vorstoſses ermittelt wurde.

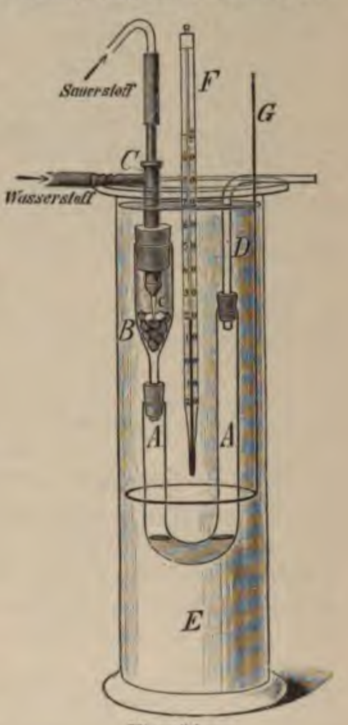


Fig. 54.
Verbrennungswärme des Wasserstoffs. Synthese des Wassers.

Da während der Entstehung von 4 g Wasser an die 2000 g Wasser des Zylinders E 2000·6,6 = 13 200 cal abgegeben werden, so beträgt nach jenem Versuch die Verbindungswärme für 1 Mol = 18 g Wasser nach der Proportion

$$4 : 13\,200 = 18 : x$$

59 400 cal, ein Wert, der dem Wert von 68 800 cal, wie er mit feineren, Kalorimeter genannten Apparaten gemessen wird, sehr nahe kommt.

Das Wasser ist also ein Stoff, der erheblich ärmer an Energie ist, als seine Bestandteile. Man kennt weder den Energieinhalt einer bestimmten Menge Wasserstoff oder Sauerstoff, noch den einer bestimmten Menge Wasser, denn es ist noch nicht gelungen, den Stoffen alle Energie zu entziehen. Wohl aber kennt man die Differenz dieser Energieinhalte und weiſs, daſs diese Differenz den absoluten Mengen der am chemischen Vorgang beteiligten Stoffe proportional ist. Indem man die bei exothermischen Vorgängen freiwerdenden Wärmemengen mit +, die bei endothermischen Vorgängen von auſsen aufgenommenen Wärmemengen mit — bezeichnet und diese Wärmemengen auf Mole bezieht, wird eine chemische Gleichung gleichzeitig zu einer Energiegleichung. Diese würde also für den (exothermischen) Vorgang der Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu flüssigem Wasser lauten:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 2 \cdot 68\,800 \text{ cal}$$

oder kürzer $(H_2,O) = 68\,800$ cal.

Dagegen ist es ungenau zu schreiben: $H_2 + O = H_2O + 68800$ cal, denn es tritt nicht das Sauerstoffatom, sondern die Sauerstoffmolekel im Vorgang auf, und der Energieinhalt der Molekeln der elementaren Gase ist geringer, als der der freien Atome sein würde, wie daraus hervorgeht, daſs Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht aufeinander wirken, daſs vielmehr erst durch Zufuhr von Wärme (Entzünden) die Molekeln in Atome zerlegt werden müssen, wenigstens an einer Stelle, von welcher aus dann auf Kosten der hier freiwerdenden Verbindungswärme die Zerlegung der Nachbarmolekeln erfolgt.

Dieselbe Wärmemenge von 68 800 cal würde man nun einem Mol flüssigen Wassers wieder zuzuführen haben, wenn man dasselbe durch Wärme in seine Bestandteile zerlegen wollte. Mithin heiſst die Gleichung für die (endothermische) Zersetzung des Wassers:

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2 - 2 \cdot 68\,800 \text{ cal.}$$

Es sei darauf hingewiesen, daſs der Vorgang der Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff das Wesen eines chemischen Prozesses, wie es § 2 erläutert wurde, aufs deutlichste erkennen läſst. Denn die Elemente Wasserstoff und Sauerstoff weichen in ihren Eigenschaften von denen des Wassers auſserordentlich ab, und zwar deshalb, weil der Energieinhalt des letzteren wesentlich geringer ist.

Entsteht das Wasser nicht direkt aus seinen Elementen, so sind die entbundenen Wärmemengen andere. Wie verläuft z. B. der Vorgang

$$2\,CuO + 2\,H_2 = 2\,Cu + 2\,H_2O$$

in energetischer Beziehung? Die hier insgesamt freiwerdende Wärme kann den Betrag von $2 \cdot 68800$ cal deshalb nicht erreichen, weil erst der Vorgang

$$2\,Cu + O_2 = 2\,CuO + 2 \cdot 37\,200 \text{ cal}$$

rückgängig gemacht, also das Kupferoxyd erst zerlegt werden muſs. Die Wärmetönung der Reduktion des Kupferoxyds durch Wasserstoff beläuft sich also nur auf

$$2 \cdot (68800 - 37200) = 2 \cdot 31\,600 \text{ cal,}$$

also für die Entstehung von 1 Mol Wasser auf 31 600 cal.

Für gewöhnlich tritt bei chemischen Vorgängen der Energieunterschied ganz in Form von Wärme auf. Indessen kann diese Wärme oder nur ein Teil derselben unter bestimmten Umständen in andere Energieformen übergehen. So leistet in den Gaskraftmotoren ein Teil der Verbrennungswärme mechanische Arbeit, z. B. in der Weise, daſs durch den Motor Wasser auf ein höheres Niveau gehoben wird; der Rest jener Wärme verläſst den Motor als solche mit den Verbrennungsprodukten, und man begreift, daſs diejenige Konstruktion der Maschine die vorteilhaftere ist, bei welcher ein gröſserer Prozentsatz der Verbrennungswärme für mechanische Zwecke ausgenutzt wird (Nutzeffekt). Auch in dem tierischen und menschlichen Körper ist die in den Organen stattfindende Verbrennung gewisser Stoffe des Blutes auf Kosten des von diesem mitgeführten Sauerstoffs (Atmung) die Quelle der mechanischen Arbeitsleistung. Eine Calorie ist äquivalent der Arbeit von 42 350 g. cm d. h. vermag bei vollständiger Transformation in mechanische Energie 42 350 g 1 cm, oder 423,50 g 100 cm hoch zu heben.

Im Drummondschen Kalklicht verwandelt sich ein kleiner Teil der Verbrennungswärme des Wasserstoffs in die strahlende Energie des Lichts.

Die chemische Energie kann auch in elektrische Energie übergehen und umgekehrt, nur muſs man die passenden Vorkehrungen treffen. Eine solche stellt Fig. 55 in Form einer Gaskette dar. Die Zelle Z ist mit ver-

dünnter Schwefelsäure gefüllt, ebenso die Röhren R_1 und R_2, welche in den Tuben t_1 und t_2 befestigt sind und zwei mit fein verteiltem Platin bedeckte Platinelektroden bergen, die an den eingeschmolzenen Drahtenden A und K hängen. Leitet man nun durch t_3 in R_1 zwei Volumen Wasserstoff bis a, in R_2 ein Volumen Sauerstoff bis b ein und verbindet A und K mit einem Galvanoskop, so zeigt der Nadelausschlag desselben einen galvanischen Strom an, der sogar stark genug ist, einen Wecker in Betrieb zu setzen oder einen kurzen, sehr dünnen Platindraht zum Glühen zu bringen (Übergang der elektrischen Energie in Wärme). Während der Stromerzeugung verschwinden die Gasvolumen in dem Verhältnis 2 : 1, wie wenn ihre Vereinigung im Daniellschen Hahn erfolgte. Die Einheit der elektrischen Energie ist das Watt, und einer Calorie entsprechen 4,23 Watt. Um Wasser zu zerlegen, also Knallgas zu gewinnen, kann man statt der Wärme auch elektrische Energie aufwenden (Elektrolyse); man würde also mit Hilfe von 4,23 · 68 800 = 291 000 Watt 22,4 *l* Wasserstoff und 11,2 *l* Sauerstoff erhalten und so gleichsam die elektrische Energie in Form von chemischer Energie auf beliebig lange Zeit aufspeichern.



Fig. 55. Gaskette.

Diese Auseinandersetzungen zeigen also, dafs man eine Energieform in die äquivalente Menge einer anderen überführen kann, wenn auch nicht immer ganz, so doch zum Teil, dafs ferner, sowie keine Stoffmenge, auch keine Energiemenge verloren geht, sondern immer in andrer Gestalt, meistens in Form von Wärme, die sich der Umgebung mitteilt, wieder erscheint (**Gesetz der Erhaltung der Energie**), und dafs endlich die chemische Energie eine latente Energieform ist, welche leicht in andere Energieformen transformiert werden kann und daher für die Technik und Industrie, sowie für das Leben der Organismen eine hohe Bedeutung hat.

Aufgaben:

36. Wieviel g Wasser entstehen, wenn ein Wasserstoffvolumen, welches im Normalzustand 40 *l* beträgt, verbrannt wird?

37. Wieviel g Wasser erhält man durch Verbrennung von 40 *l* Wasserstoff, die bei 25° und 820 mm Druck über Wasser aufgesammelt sind und vor dem Verbrennen getrocknet werden? Dampfspannung des Wassers bei 25° 23,5 mm.

38. Wieviel *l* Wasserstoff (im Normalzustand gemessen) mufs man verbrennen, um 1 *l* Wasser zu erhalten, und wie teuer wäre dieses Wasser, wenn 1 kg Zink 0,18 M und 1 kg reine Schwefelsäure 0,25 M kostet?

39. Um wieviel Grad würden bei Ausschliefsung von Wärmeverlusten die 10 *l* Wasser eines Kalorimeters sich erwärmen, wenn 38,4 *l* Wasserstoff (unter normalen Verhältnissen gemessen) in der erforderlichen Menge Sauerstoff verbrennen?

40. Wieviel *l* Wasserstoff im Normalzustand müfste man im Sauerstoff verbrennen, wenn man bei 65 % Wärmeverlust 5 *l* Wasser von 0° auf 100° erwärmen will?

41. Welches würde die Temperatur der Flamme des Knallgasgebläses sein, wenn eine Zersetzung des Wasserdampfes nicht statthätte, und seine spezifische Wärme 0,475 bliebe, d. h. 0,475 cal erforderlich wären, um 1 g Wasserdampf von irgend einer Temperatur um 1° zu erwärmen?

§ 16.

Das Wasser.

Das Wasser ist die wichtigste Verbindung des Wasserstoffs und ei wichtigsten Stoffe überhaupt, nicht allein, weil es in großen Mengen Natur, in den Oceanen, dem Gletschereis, den Bäch Strömen vorkommt, sondern auch deshalb, weil es Natur, in unserem Haushalt, in der Industrie und Tech Nahrungsmittel, als Lösungsmittel anderer Stoffe o Träger mechanischer Energie eine große Aufgabe erfü

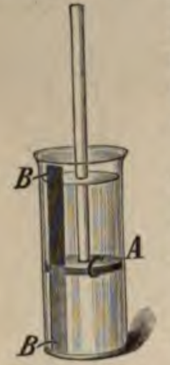


Fig. 56.
Beweis, daß warmes Wasser leichter ist als kaltes.

Das reine Wasser ist farblos; nur in sehr dicken S erscheint es blau (Meer). Die grünliche oder gelblich des Flußwassers ist den darin gelösten oder suspe Körpern zuzuschreiben.

Außerordentlich merkwürdig ist das Verhalt Wassers bei verschiedenen Wärmegraden. In dem raturintervall von 0° bis 100° ist es unter gewöh Luftdruck flüssig. Bei 4° nimmt 1 kg Wasser sein k Volumen ein, nämlich 1 *l*, während sein Volumen bei 0° 1, und bei 100° 1,0432 *l* beträgt. Setzt man also das sp Gewicht des Wassers von 4° gleich 1, so ist das gleich 0,99987 und das von 100° gleich 0,9586. von etwa 80° schwimmt also auf Wasser von 10°. man in das Becherglas A (Fig. 56), an dessen Au der mit gelbem Silber-Quecksilberjodid bedeckte streifen BB angeklebt ist, zur Hälfte Wasser von 1 schichtet auf dieses sorgfältig mittels der Korksc Wasser von 80° auf, so wird, auch wenn die Kork herausgezogen wird, die obere Hälfte des Papiers infolge der Erwärmung rot. — Mit einem Schwimmer l nachweisen, daß das Wasser bei 4° sein Dichtigkeits mum hat. Das Gefäß A (Fig. 57) ist mit reinem Wa füllt, welches durch das viel Eis enthaltende Wasser des g Zylinders B genau auf 0° abgekühlt wird. Der (gu lierte) Schwimmer, dessen Form möglichst schlank sei befindet sich dann oben im Gefäß A. Hebt man n teres aus dem Eiswasser heraus, so daß es sich la erwärmt, so sinkt der Schwimmer bei 4° zu Boden (s. F steigt aber bei fortgesetzter Erwärmung wieder empo

Fig. 57.
Dichtigkeitsmaximum des Wassers.

Noch auffallender ist es, daß das Wasser, wen 0° in Eis übergeht, sein Volumen noch erheblich mehr ver denn 1 kg Eis nimmt bei 0° den Raum von 1,090 welcher mithin im Vergleich zu dem Volumen des Wassers von 0° um $^1/_{11}$ größer ist. Dieser Tatsache

sehr wohl Rechnung zu tragen. So z. B. sind die Wasserleitungsröhren tief genug in die Erde zu legen, damit einem Zerspringen bei starkem Frost vorgebeugt wird. Mauern bekommen Risse, wenn das in sie eingedrungene Regenwasser bei plötzlichem Sinken der Temperatur gefriert. Gegen derartige Übelstände verschwinden aber die gewaltigen, wohltuenden Leistungen des gefrierenden Wassers in der Natur. Es lockert die Ackererde auf und erleichtert daher die Arbeit des Pflügens. Es keilt die Felsen der Gebirge auseinander, so daſs die Bruchstücke durch den rauschenden Gieſsbach in die Ebene geführt werden, wo ihre Bestandteile den Boden düngen. Ein Versuch mag die Kraftäuſserung des Wassers beim Gefrieren dartun! Eine eiserne Bombe, deren Wand 1 cm dick ist, und deren Lumen 5 cm im Durchmesser hat, fülle man mit Wasser und lege sie, nachdem die Öffnung fest verschraubt ist, in eine Kältemischung. Nach einiger Zeit wird sie unter lautem Krachen zersprengt (s. Fig. 58).


Fig. 58.
Bombe gesprengt durch gefrierendes Wasser.

Es gibt nur wenige Stoffe, die sich beim Erstarren ausdehnen und beim Schmelzen zusammenziehen. Daſs das Wasser hierin von anderen Flüssigkeiten eine Ausnahme macht, zeigt folgender Versuch. A und B (Fig. 59) sind zwei etwa 100 ccm groſse Kolben, der eine ist mit Eisstückchen, der andere mit gefrorenem Eisessig gefüllt. Die sie verschlieſsenden Pfropfen enthalten Röhrchen, welche mit den Manometern C und D eines Thermoskops verbunden sind.[1]) Während die gefrorenen Massen tauen, bewirkt das Eis ein Fallen, der Eisessig aber ein Steigen der Manometerflüssigkeit.

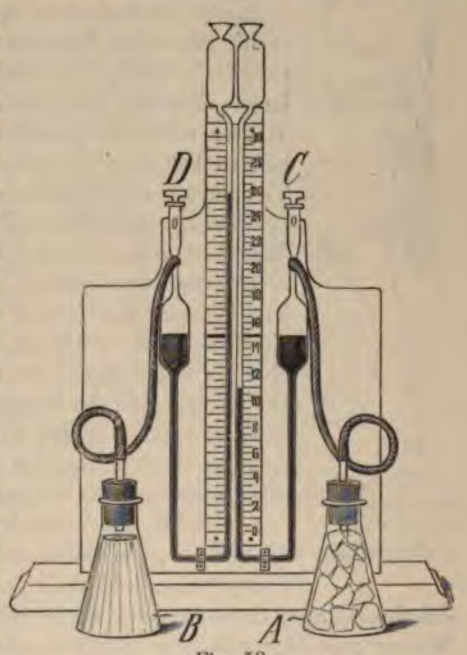


Fig. 59.
Eis und gefrorene Essigsäure beim Tauen.

Mischt man mit 1000 g Wasser von 25° unter schnellem Umrühren 10 g zerstoſsenes Eis von 0°, so beträgt die Temperatur der Mischung, wenn das Eis eben geschmolzen ist, 23,97°. Das wärmere Wasser hat also 1030 cal abgegeben. Von dieser Wärmemenge sind 239,7 cal von den 10 g geschmolzenen Wassers aufgenommen, indem sich dieses von 0° auf 23,97° erwärmte. Die übrigen 790 cal sind also dazu verbraucht, die 10 g Eis von 0° in 10 g flüssiges Wasser von 0° überzuführen, sie sind latent geworden,

1) Dieses von Looser konstruierte Thermoskop wird vom Glasbläser Müller in Essen angefertigt.

und daher beträgt die latente Schmelzwärme für 1 g Eis 79 cal. Umgekehrt bedeutet diese Zahl auch die Erstarrungswärme, d. h. diejenige Wärmemenge in cal, welche frei wird, wenn 1 g Wasser von 0° zu Eis von 0° erstarrt.

Das Freiwerden von Wärme beim Gefrieren des Wassers zeigt folgender Versuch. Seitlich von den Manometern des Thermoskops (Fig. 59) ist je ein unten sich in eine Röhre verlängernder Behälter (Fig. 60) anzubringen, dessen oberer Rand mit dem Rand eines engeren Gefäfses verschmolzen ist, so dafs von beiden ein hohlzylindrischer, Luft enthaltender Raum umschlossen wird. Wenn in dem engeren Gefäfs, welches Rezipient heifsen möge, aus irgend einer Ursache eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Temperatur eintritt, mufs sich die Luft jenes Hohlzylinders ausdehnen oder zusammenziehen, und infolgedessen steigt oder fällt die Flüssigkeit des benachbarten Manometers, welches durch einen Schlauch mit jenem Behälter Fig. 60 verbunden ist. Man bringe nun in den Rezipienten eine kleine Menge ausgekochten, kalten Wassers. Ein kurzes Reagensglas, welches nur wenig enger als der Rezipient ist und etwas Äther enthält, ist mit einem Pfropfen A verschlossen. Letzterer trägt ein längeres, rechtwinklig gebogenes Rohr B und ein zweites, kürzeres Rohr C; das längere wird mit einer Leuchtgasleitung verbunden. Setzt man nun jenes Reagensglas in den Rezipienten, so dafs sich in dem Zwischenraum beider nur Wasser, aber keine Luft befindet, und bewirkt eine schnelle Verdunstung des Äthers, indem man durch denselben Leuchtgas leitet, so kühlt sich das Wasser immer mehr ab, das Manometer sinkt, steigt aber plötzlich in dem Moment, wo das Wasser gefriert.

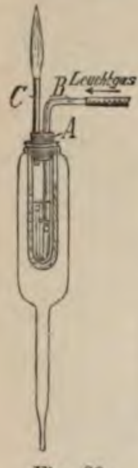


Fig. 60. Erstarrungswärme des Wassers.

Die Erstarrungs- resp. Schmelzwärme des Wassers ist die Ursache folgender Erscheinung. Wenn sich die Luft im Freien unter 0° abkühlt, so bedecken sich die Flüsse mit einer anfangs dünnen, allmählich dicker werdenden Eisschicht. Das Wasser unterhalb derselben behält aber die Temperatur von 0° bei, so kalt auch die Aufsenluft sein mag. Denn durch die tiefere Temperatur der letzteren wird immer nur die jeweilig entbundene Erstarrungswärme ausgeglichen. Da ferner das Eis ein schlechter Wärmeleiter ist, so wird die Dickenzunahme der Eisdecke mehr und mehr verlangsamt, und so kommt es, dafs gröfsere Flüsse nie bis auf den Grund gefrieren. — Steigt nach einiger Zeit die Temperatur der Luft über 0°, so taut das Eis, macht dabei aber fortdauernd die ihm von der Luft zugeführte Wärme latent. Die Temperatur des Flusses bleibt wiederum auf 0° stehen, und zwar so lange, bis das Eis völlig geschmolzen ist. Es erklärt sich so die Kälte des Windes, der uns über tauende Eis- oder Schneemassen entgegenweht.

Erhitzt man das Wasser auf 100° und führt fortgesetzt Wärme zu, so bilden sich durch die ganze Masse des Wassers Dampfblasen: es siedet. Man leite den Dampf in eine zylindrische Spirale, deren unteres Ende durch die Bodenöffnung eines mit 2000 g Wasser von 15° gefüllten Zylinders geführt ist. Der Dampf kondensiert sich zu flüssigem Wasser. Nach einiger Zeit unterbreche man den Versuch. Die Temperatur des Wassers im Zylinder ist auf 21,16° gestiegen, und fast dieselbe Temperatur haben die 20 g des kondensierten Wassers. Das Kühlwasser hat also 2000 (21,16 — 15) = 12 320 cal aufgenommen. Bezeichnet man die Verdampfungswärme, welche latent wird, wenn 1 g Wasser von 100° in Dampf von 100° verwandelt wird, mit x, so haben 20 g Dampf von 100°,

indem sie sich zu Wasser von 21,16° kondensierten, 20 (x + 100 — 21,16) cal abgegeben. Folglich ist

$$12320 = 20\,(x + 100 - 21,16),$$

also x = 537 cal. Der Wasserdampf ist demgemäfs der Träger einer grofsen Wärmemenge, die er abgibt, wenn er in flüssiges Wasser übergeht. Aus entsprechenden Gründen, wie beim Gefrieren, kann die Temperatur einer im offenen Gefäfs siedenden Wassermasse trotz andauernder Wärmezufuhr nicht über 100° steigen, so lange noch flüssiges Wasser im Gefäfs ist.

Die hohe Verdampfungswärme macht den Wasserdampf als Heizmittel geeignet. So werden in der chemischen Industrie Flüssigkeiten, statt über offnem Feuer, vielfach nach Art des obigen Versuchs mit Wasserdampf erhitzt. Im chemischen Laboratorium bedient man sich sehr häufig der Wasserbäder (Fig. 61), namentlich dann, wenn man vermeiden will, dafs die Temperatur des zu erhitzenden Körpers 100° übersteigt. Bekannt ist ferner die Verwendung des Wasserdampfes zur Heizung der Räume gröfserer Institute. Auch schon das warme Wasser ist ein genügender Wärmespeicher, um zu Zentralheizungen zu dienen. Das Modell einer solchen Warmwasserheizung zeigt Fig. 62. A bedeute den im Souterrain aufzustellenden, durch eine gröfsere Feuerungsanlage zu heizenden Kessel. Im Rohr B steige das etwa 80° heifse Wasser in das auf dem Boden der Gebäude anzubringende Expansionsgefäfs C, von welchem es durch die Fallröhren D und E in die Heizkörper F und G der einzelnen Etagen und von diesen wieder in den Kessel fliefst. Dafs das Wasser in dieser Richtung strömt, erkennt man leicht, wenn man die tubulierte Kugel A erwärmt und dann etwas Lackmuslösung in C giefst. 1 cbm Wasser von 70° würde, indem es sich in den Heizkörpern auf 30° abkühlt und hierbei 40 Mill. cal abgibt, etwa 20 cbm Luft um 1° erwärmen.



Fig. 61. Wasserbad.

Fig. 62. Modell einer Warmwasserheizung.

Der Siedepunkt des Wassers erhöht sich, wie es bei jeder siedenden Flüssigkeit der Fall ist, wenn der auf dem Wasser lastende Druck steigt, und er fällt, falls sich dieser verringert.

Die letztere Erscheinung tritt deutlich hervor, wenn man in einem etwa zu einem Drittel mit Wasser gefüllten, starkwandigen Rundkolben (Fig. 63) das Wasser zum Sieden erhitzt, dann den Kolben verschliefst und umkehrt, während gleichzeitig die Wärmezufuhr unterbrochen wird. War die Luft aus dem Kolben gröfstenteils verdrängt, so bildet sich infolge der nun eintretenden Abkühlung und Kondensation des Wasser-

dampfes ein teilweises Vakuum über dem noch flüssigen Wasser aus. Daher sieht man das Wasser noch lange Zeit sieden, und beschleunigt man die Vakuumbildung, indem man kaltes Wasser auf den Kolben gießt, so wird die Siedeerscheinung sogar sehr heftig. — Von der Tatsache, daß der Siedepunkt durch Evakuierung, also durch Beseitigung des Dampfes mittels Saugpumpen, erniedrigt wird, macht man in der Industrie vielfach Gebrauch, z. B. beim Verdampfen des aus den Runkelrüben gewonnenen Zuckersaftes.

Die Änderungen des Siedepunkts des Wassers machen sich schon bei den gewöhnlichen Schwankungen des Barometers bemerkbar; sie betragen für je 1 mm 0,037°, und da der Luftdruck zu den verschiedenen Höhen oder Tiefen oberhalb bezw. unterhalb der Erdoberfläche in bestimmter Beziehung steht, so können Siedepunktsbestimmungen zur Ermittlung der Höhen der Berge bezw. der Tiefen der Schächte führen. Weil 18 g Wasser in Form von Dampf bei 1 Atmosphäre Druck und 100° den Raum von 30,62 *l* einnehmen, so beträgt das Volumen des aus 1 *l* oder 958 g Wasser von 100° erhaltenen Dampfes 1650 *l*. Umgekehrt kondensieren sich 1650 *l* Dampf zu 1 *l* flüssigen Wassers.



Fig. 63. Sieden des Wassers im Vakuum.

Fig. 64. Verhältnis des Dampfvolumens zum Volumen des flüssigen Wassers.

Letztere Erscheinung erläutert folgender Versuch (Fig. 64). Durch das beiderseits offne auf dem Ring B ruhende Kugelrohr A von etwa 500 ccm Inhalt leite man von oben so lange einen kräftigen Dampfstrom hindurch, bis alle Luft verdrängt ist, senke es dann tief in das Quecksilber der Schale D ein und schließe gleichzeitig den Hahn C. Das Quecksilber stürzt schnell in die Kugel empor und füllt sie an bis auf den kleinen Raum ab, der das kondensierte Wasser enthält.

Auf der so beträchtlichen Volumenzunahme, die der Dampf gegenüber dem flüssigen Wasser zeigt, beruht die **Dampfmaschine**. (Hochdruckmaschine.) Da dieselbe nur arbeiten kann, wenn der Dampfdruck höher ist als 1 Atmosphäre, d. h. höher ist als $76 \cdot 13{,}6 = 1033{,}6$ g pro qcm, so muß das Sieden des Wassers im geschlossenen Dampfkessel bei höheren Temperaturen als 100° stattfinden, und zwar stehen Siedepunkt und Druck in olgender Beziehung:

Tabelle IV.

Siedepunkt	Druck in Atmosphären	Siedepunkt	Druck in Atmosphären
100,0°	1	159,2°	6
120,6°	2	170,8°	8
133,9°	3	180.3°	10
144,0°	4	213.0°	20

Auch bei gewöhnlicher Temperatur verdampft das Wasser, wenn auch nur von der Oberfläche aus, mit deren Zunahme die Verdampfung sich beschleunigt (Trocknen nasser Gegenstände). Selbst Schnee und Eis verflüchtigen sich zu Dampf. Es leuchtet ein, dafs diese Verdampfung eine Aufnahme von Wärme ebenso nötig macht wie das Sieden (Kälte feuchter Wohnungen), und dafs sie bei vermindertem Druck schneller vor sich gehen mufs.

Beides wird durch den Versuch mit dem Kryophor demonstriert. Zwei Glaskugeln A und B (Fig. 65) stehen durch eine Röhre in Verbindung, die an dem einen Ende umgebogen ist. Der Apparat ist evakuiert, nachdem ihm so viel Wasser mitgeteilt war, dafs dasselbe eine Kugel zur Hälfte ausfüllt. Man stelle ihn vertikal auf, so dafs sich das Wasser in der oberen Kugel A befindet, während die untere Kugel B von einer Kältemischung umgeben ist. Letztere bewirkt, dafs sich der Dampf in dieser Kugel schnell kondensiert. Hierdurch wird das Vakuum erhöht, und die Verdampfung in der oberen Kugel so beschleunigt, dafs die Verdampfungswärme dem Wasser selbst entzogen wird, infolgedessen letzteres gefriert (Prinzip der Vakuum-Eismaschine).

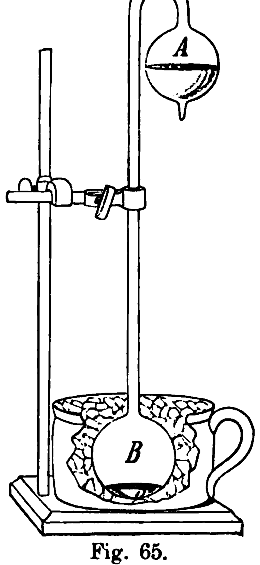


Fig. 65.
Kryophor.

Der wesentlichste Faktor bei der Oberflächenverdampfung ist die Temperatur. Nimmt diese zu, so steigt die Verdampfungstension des Wassers, wie man durch die S. 20 beschriebene Versuchsanordnung erkennen kann.

Tabelle V.

Dampfdruck f des Wassers in mm Quecksilber bei t°.

t	f	t	f	t	f
− 20	0,9	+ 8	8,0	+ 20	17,4
− 10	2,1	+ 10	9,2	+ 22	19,7
∓ 0	4,6	+ 12	10,5	+ 24	22,2
+ 2	5,3	+ 14	11,9	+ 30	31,5
+ 4	6,1	+ 16	13,5	+ 40	54.9
+ 6	7,0	+ 18	15,4	+ 50	92,0

Auf Grund dieser Daten läfst sich berechnen, wieviel g Wasserdampf 1 cbm Luft bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Barometerstand in Maximo aufnehmen kann. Die Temperatur sei 30° und der Barometerstand 750 mm. Bei 30° ist f = 31,5 mm Quecksilber, d. h. in dem Raum eines luftleer gedachten Würfels von

1 cbm Inhalt, an dessen Boden sich flüssiges Wasser in reichlicher Menge befindet, entwickelt sich soviel Dampf, bis sich ein manometrisch festzustellender Druck von 31,5 mm Quecksilber ausgebildet hat. Wird nun der trockenen Luft der Zutritt in jenen Raum gestattet, so steigt das Manometer auf 750 mm. Der durch den Dampf bedingte Teildruck ist also 31,5 : 750 = 0,042, der Teildruck der trockenen Luft 0,958. Mithin sind in 1 cbm der feuchten Luft 42 *l* Dampf enthalten, und diese würden bei 0° und 760 mm Druck den Raum von 37,33 *l* einnehmen. Letztere wiegen aber nach der Proportion

$$22{,}4 : 18 = 37{,}33 : x$$

x = 30 g. Enthielte bei 30° und 750 mm Barometerstand 1 cbm Luft 30 g Dampf, so wäre sie mit Dampf gesättigt d. h. sie könnte keinen Dampf mehr aufnehmen. In der freien Luft wird dieser Feuchtigkeitsgehalt niemals erreicht; er beläuft sich vielmehr, da der feuchten Luft einer Gegend durch den Wind immer trockne Luft anderswoher zugeführt wird, in der Regel zwischen 50 und 80 % der Sättigungsmenge (relative Feuchtigkeit). In obigem Beispiel würde also, wenn nur 75 % der Sättigungsmenge gerechnet werden, 1 cbm Luft statt 30 g Dampf etwa nur 22,5 g enthalten. Bei 50 % der maximalen Dampfmenge bezeichnet man die Luft noch als trocken, bei 80 % schon als feucht. Da die Transpiration unserer Haut in trockener Luft beschleunigt wird, so macht sich bald das Gefühl des Durstes geltend,[1] und da sie an feuchter Luft verlangsamt wird, und sich der Schweifs zu Tropfen kondensiert, so haben wir das unangenehme Gefühl der Schwüle. Die Apparate, welche den Feuchtigkeitsgrad der Luft anzeigen, heifsen Hygrometer.

Ist die Luft feucht, und sinkt die Temperatur, so mufs sich ein Teil des Dampfes verflüssigen (Tau- und Reifbildung in der Nacht, Beschlagen der Fensterscheiben). Man kann diese Erscheinung leicht demonstrieren, wenn man an die Decke eines Zimmers einen konischen, mit Eis gefüllten Blecheimer hängt, welchem an seiner unteren Spitze ein kleines Gefäfs angehängt ist. In letzterem sammelt sich flüssiges Wasser an, um so schneller, je mehr Menschen sich im Zimmer aufhalten, und je mehr Flammen in demselben brennen. — Wenn die Abkühlung der höheren Luftregionen in gröfserem Mafse infolge eines kalten Windes eintritt, so bilden sich die atmosphärischen Niederschläge: es regnet oder schneit. Sinkt z. B. die Temperatur von 30° auf 15°, so vermag 1 cbm Luft höchstens noch 12,7 g Dampf zu behalten; es müssen sich also 22,5 — 12,7 = 9,8 g kondensieren. Steigt aber nach dem Regen die Temperatur wieder, auf 23°, während sich der Barometerstand nicht erheblich ändert, und berechnet sich die maximale Dampfmenge in 1 cbm Luft bei 23° zu 20,4 g, so beträgt die relative Feuchtigkeit nur 62 %, und das Gefühl der Schwüle mufs verschwinden.

Die infolge der Abkühlung in der Luft eintretende Kondensation des Wasserdampfes kann man in folgender Weise anschaulich machen. Das etwa 3 *l* grofse Becherglas A (Fig. 66) enthält eine etwa 2 cm hohe Schicht Wasser, welches mit Alkohol versetzt ist. Ist die Flüssigkeit auf 70° erhitzt, und wird auf das Becher-

---

1) Sehr trockene Winde sind der Sirokko und der Samum Nord-Afrikas. Letzterer führt bei 38° etwa nur 16 % der maximalen Dampfmenge mit sich.

glas eine mit Eis gefüllte Schale gesetzt, so tritt sehr bald die Verdichtung der Dämpfe zu Tropfen ein, welche von der Schale herabfallen.

Für den Wechsel der atmosphärischen Niederschläge kommt noch wesentlich der Staubgehalt der Luft in Betracht. Die Staubteilchen wirken für den Wasserdampf als Verdichtungsmittelpunkte und verhindern, dafs er sich an den Blättern der Bäume oder anderen, eine grofse Oberfläche besitzenden Gegenständen zu Regen kondensiert. Wenn freilich der Staub überhand nimmt, so macht er bei hohem Feuchtigkeitsgehalt die Luft „dick", und daher wird in Gegenden, deren Industrie mehr und mehr wächst, die Zahl der nebelfreien Tage immer geringer (London).



Fig. 66.
Versuch der Regenbildung.

Die Verdampfungswärme, welche im Dampf der Luft latent geworden ist, ist von der Sonne gespendet. Dieser ist daher der ewige Kreislauf des Wassers zuzuschreiben, der immer wieder die Erde durchfeuchtet, immer wieder den Gebirgsbach und den Strom fliefsen läfst, so dafs das Mühlrad sich beständig drehen, das Schiff seinen Weg weiter nehmen kann, — der das Wasser endlich fliefsen läfst zu den Oceanen, von deren Oberfläche der Dampf von neuem in die Luft emporgehoben wird. Aber jene Verdampfungswärme, welche die Sonne in der Feuchtigkeit der Luft aufgespeichert hat, hat noch eine andere Bedeutung, insofern die Luft wegen ihres Dampfgehalts wie ein Kleid für die Erde fungiert, welches am Tage die an sich zu intensive Sonnenstrahlung mildert und des Nachts einer zu starken Abkühlung vorbeugt. Vermag doch 1 cbm Dampf 16 000 mal soviel Wärme zu transportieren als 1 cbm Luft!

Wasser ist das allgemeinste **Lösungsmittel** für sehr verschiedene feste (meist salzartige), flüssige und gasförmige Stoffe. Der Vorgang der Lösung fester Stoffe erfolgt in der Regel unter Bindung von Wärme (Lösungswärme), so dafs sich das Wasser abkühlt. Aber von aufsen nimmt es allmählich wieder Wärme auf. Schneller lösen sich die festen Stoffe fast immer in warmem Wasser, ferner wird durch Wärmezufuhr eine gewisse Menge Wasser auch befähigt, gröfsere Mengen des festen Stoffes in Lösung zu bringen. Diejenige Anzahl Gramme eines festen Stoffes, welche sich bei einer bestimmten Temperatur in 100 g Wasser noch eben zu lösen vermag (gesättigte Lösung), nennt man seine **Löslichkeit**. Man pflegt sie (Fig. 67) graphisch darzustellen, indem man auf der Abszissenaxe (Horizontalaxe) die Temperaturen, auf der Ordinatenaxe (Vertikalaxe) die entsprechenden, in 100 g Wasser löslichen Mengen des festen Stoffes aufträgt. Für Natriumchlorid und Bleinitrat ergeben sich dann gerade Linien, d. h. die Löslichkeit ist der Temperatur proportional. Für die meisten anderen Salze sind die Löslichkeitslinien Kurven, welche konvex gegen die Abszissenaxe verlaufen, weil die Löslichkeit schneller ansteigt, als die Temperatur zunimmt.

Sehr deutlich tritt in der Fig. 67 der Unterschied der Löslichkeit des Natriumchlorids und des Kaliumalauns hervor. Man setze zwei kleine Kolben, welche je 50 ccm Wasser enthalten, in ein gröfseres, geheiztes Wasserbad und füge ihnen 20 g Natriumchlorid bezw. 150 g Kaliumalaunpulver hinzu. Während sich ersteres nicht

völlig löst, findet eine vollständige Lösung des letzteren statt. Beim Abkühlen erst[...] die Alaunlösung fast ganz zu einem Krystallbrei.

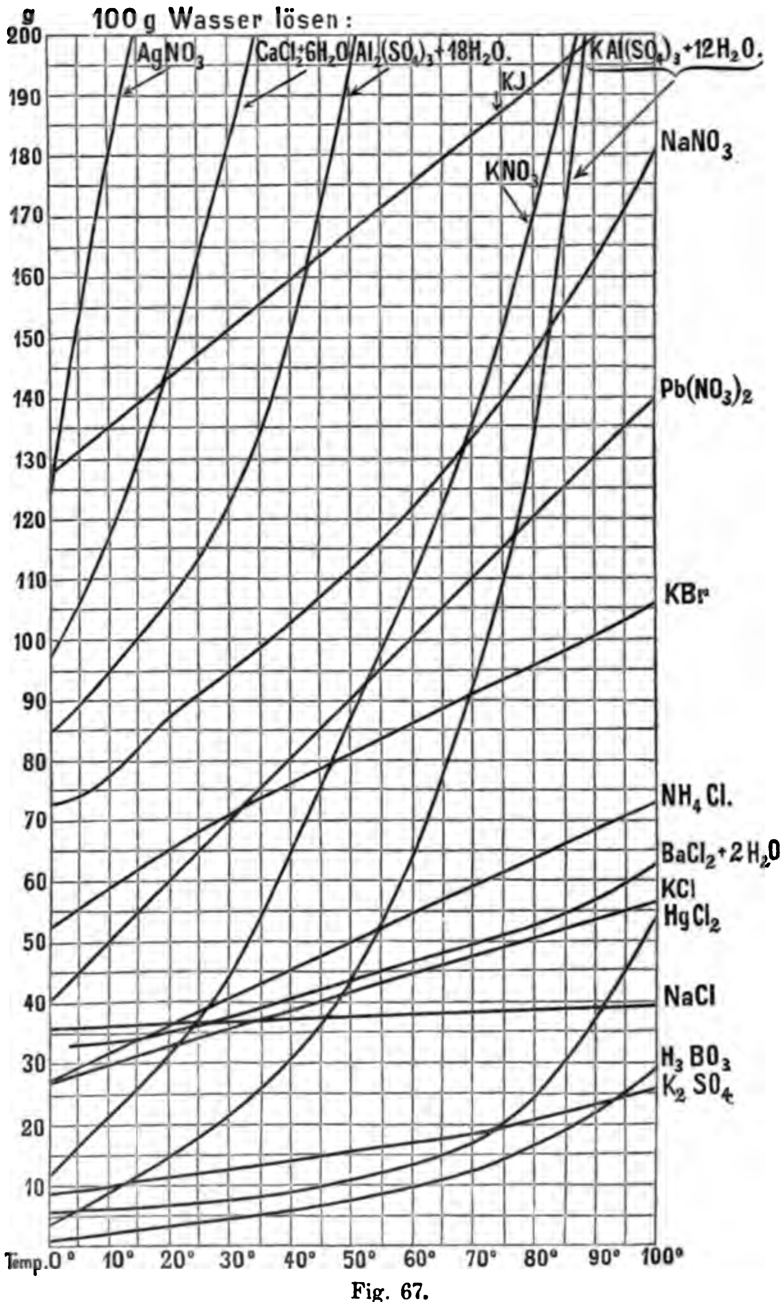


Fig. 67.
Löslichkeit der Salze.

ıt man den in Wasser löslichen Stoff mit Schnee oder gestofsenem
erden letztere verflüssigt, und da nun auch noch die Schmelzwärme
Wassers gebunden wird, so entstehen Tempe-
ie unter 0° liegen, und zwar um so mehr,
r sich der feste Stoff löst. Das Wesen einer
Kältemischung erkennt man leicht,
n Wasser auf eine Glasplatte giefst, eine
ıale mit flachem Boden darauf setzt und
in die Schale legt; mischt man dann mit
des Eises 1 Gewt. Kochsalz, so kommt
er zwischen Platte und Schale sehr schnell
ieren (Fig. 68).



Fig. 68.
Wirkung einer Kälte-mischung.

Prozentgehalt einer Lösung an festem Stoff
man, indem man mittels des Aräometers
fische Gewicht der Lösung (gröfser als 1,
ıwimmt auf einer gesättigten Kochsalzlösung)
(Fig. 69) und die diesem entsprechende
ıhl aus einer experimentell festgestellten
ıtnimmt.

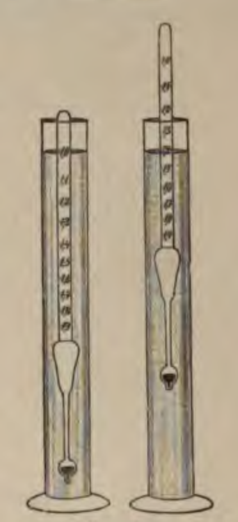


Fig. 69.
Aräometer (links mit reinem Wasser, rechts mit Kochsalzlösung gefüllt).

die Salze im gelösten Zustand eine höhere
fähigkeit besitzen, ist schon S. 8 erwähnt.
re Erklärung wird später gegeben.

e die bei höherer Temperatur mit Wasser-
sättigte Luft nach einer Temperaturernie-
Wasser ausscheidet, so mufs aus einer bei
Temperatur gesättigten Salzlösung infolge
ühlung festes Salz ausfallen, und zwar soviel,
der der niederen Temperatur entsprechenden
it im Überschufs vorhanden wäre. Dasselbe
Fall, wenn eine gesättigte Lösung durch
ung an der Luft Wasser verliert. Es ist
ıöchst interessante Erscheinung, dafs
diese Weise ausgeschiedenen Salz-
sich zu Krystallen gruppieren,
die von ebenen, sich unter bestimmten
schneidenden Flächen begrenzt sind,
enselben wachsen und sich parallel
oder anderen dieser Flächen spalten
ig. 70 u. 71). Die Kantenwinkel sind
ıd für die Symmetrieverhält-
ines Krystalls und daher für die
llform. Die Krystallform, welche
annimmt, richtet sich nach seiner
n Zusammensetzung, so dafs auch
wiederum die Individualität eines
m Ausdruck kommt. In einzelnen



Fig. 70.
Krone aus Alaunkrystallen.

Fällen kann jedoch ein Stoff, wenn die Bedingungen (Temperatur, Konzentration) gegeben sind, auch in zwei oder drei Krystallformen auftreten und heifst dann dimorph bezw. trimorph. Anderseits können verschiedene Stoffe isomorph sein, also gleiche Krystallform haben; indessen sind dann meist ihre Molekeln ähnlich zusammengesetzt. Am leichtesten wird der Isomorphismus zweier Stoffe erkannt, wenn sich einem Krystall des einen Stoffes, nachdem er in der gesättigten Lösung des anderen Stoffes aufgehängt ist, die Molekeln des letzteren parallel seinen Flächen anlagern, er also in der zweiten Lösung gleichsam weiter wächst. Fig. 71 zeigt einen Nickelsulfatkrystall, der von einem Magnesiumsulfatkrystall umwachsen ist.

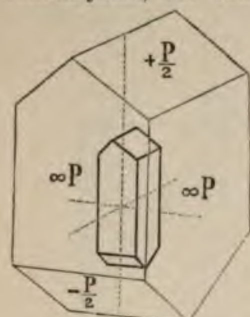


Fig. 71. Nickelsulfatkrystall überwachsen von Magnesiumsulfat.

Viele Stoffe bedürfen zum Aufbau ihrer Krystalle einer gewissen Menge Wasser, Krystallwasser genannt, welches in dem Krystall in fester Form eingeschlossen ist, ohne beim Zerbrechen desselben bemerkbar zu werden. Dieses Wasser nimmt vermutlich am Aufbau der Molekel des Stoffes nicht teil, haftet ihr aber mit einer gewissen Festigkeit an. Derartige Krystalle verlieren ihr Krystallwasser häufig schon an der Luft und zerfallen dann zu einem lockeren Pulver, sie verwittern, ohne aber dabei unbrauchbar zu werden; und da oft auch das Krystallwasser die Farbe des Krystalles bedingt, so büfsen sie beim Verwittern auch ihre Farbe ein, und das Pulver ist meistens weifs. Schneller wird das Krystallwasser unter gänzlicher Zerstörung des Krystallbaus in der Hitze ausgetrieben (calciniert). Indessen nimmt das so erhaltene wasserfreie Pulver beim Hinzufügen von Wasser dieses wieder auf, so dafs wiederum Krystalle, wenn auch nur kleine, aber mit der ihnen eigenen Farbe entstehen (Kupfervitriol). Da diese Wasseraufnahme unter Freiwerden von Wärme und nach einer bestimmten Anzahl von Molekeln vor sich geht, so ist das Krystallwasser in gewissem Grade chemisch gebunden. Man bringt dies in der Formel des krystallisierten Stoffes zum Ausdruck und schreibt z. B. die krystallisierte Soda $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$.

Befinden sich mehrere Salze von verschiedener Löslichkeit in einer Lösung, so krystallisieren sie nach einander aus, und zwar das Salz von geringerer Löslichkeit zuerst. Diese fraktionierte Krystallisation bietet also ein Mittel dar, die einzelnen Salze zu scheiden.

Ist in einer in der Wärme gesättigten Lösung jede Spur des festen Stoffes gelöst, so scheiden sich bei langsamer Abkühlung keine Krystalle aus (übersättigte Lösungen). Indessen genügt schon das Hineinwerfen eines kleinen Krystalles desselben oder eines isomorphen Stoffes, um eine schnelle Krystallisation zu veranlassen. Hierbei wird die latente Lösungswärme frei, so dafs sich die Masse erwärmt. Fig. 72 stellt einen 100 ccm grofsen Kolben dar. Er war mit reinen Natriumacetatkrystallen gefüllt und, nachdem diese mit etwas Wasser übergossen waren, in einem Wasserbad erwärmt, bis eben die Salzmasse gelöst war. Verschlossen mit einem Wattepfropfen wurde er zur Abkühlung sich selbst überlassen. Wird nun ein mit etwas Äther gefülltes Reagensglas, welchem aufsen ein Natriumacetatkrystall anhaftet, in die Flüssigkeit eingesenkt, so erstarrt letztere zu einer festen Krystallmasse. Der Äther kommt hier-

i zum Sieden, so daſs beim Anzünden eine hohe Flamme aus dem Reagensglas ıporschlägt.

Gewisse Stoffe, wie Kaliıhydroxyd und geschmolnes Chlorcalcium, besitzen ne so hohe Lösungstension, ſs sie das Wasser aus der uft aufnehmen und dabei zerefsen. Man nennt sie ygroskopisch und beıtzt sie in den Trockenrmen zum Trocknen solcher ase, welche sie chemisch cht angreifen, oder in den ksikkatoren (Fig. 73) zum rocknen von festen Stoffen, deren Gewicht in völlig trockenem Zustand beımmt werden soll.



Fig. 72. Übersättigte Lösung des Natriumacetats.


Fig. 73. Exsikkator gefüllt mit Calciumchlorid.

Wenn sich flüssige Stoffe mit Wasser mischen lassen, so geschieht dies ıtweder in beliebigen, oder in begrenzten Mengen. So lassen sich Alkohol ıd viele Säuren in jedem Grade mit Wasser verdünnen, während der Äther ır $^1/_{10}$ seines Volumens Wasser aufnehmen kann. Mischt sich eine Flüssigkeit, B. Öl, mit Wasser nicht, so wird sie bei heftigem Schütteln doch wenigens in kleine Kügelchen zerteilt, welche im Wasser ne Zeit lang schweben und dasselbe gleichäſsig trüben. Man nennt diese feine Zerteilung ne Emulsion.

Auch Gase können sich in Wasser lösen. 'indet hierbei keine chemische Einwirkung statt, o nimmt ihre Löslichkeit mit der Erhöhung der Temperatur ab, aber der Druckzunahme proporional zu. Das bekannte Selterwasser ist eine unter 3 bis 4 Atmosphären Druck hergestellte Lösung des Kohlendioxyds in Wasser. Öffnet man len Verschluſs einer Selterwasser enthaltenden Flasche, so entweicht das Gas bis zum bestimmten Grade, und Gasblasenbildung hört dann auf. Versetzt man solches Wasser mit Kalkwasser, o erscheint sofort der weiſse Niederschlag. Letzterer aber tritt nicht ein, wenn man zuvor das Wasser zum Sieden rhitzt hat. Bringt man anderseits das abgestandene Selterwasser in den olben A, der mit dem Kalkwasser enthaltenden Kolben B, wie Fig. 74 zeigt, rbunden ist, und legt an B einen Aspirator an, so beobachtet man wieder ne kräftige Gasentbindung in A, und das Kalkwasser in B trübt sich. as Kohlendioxyd ist auch, wie die Luft, wenngleich in geringer Menge, Brunnenwasser und überhaupt im natürlichen Wasser gelöst. Beide beıgen den erfrischenden Geschmack desselben. Die etwa 500 ccm fassende



Fig. 74. Kohlendioxyd enthaltendes Wasser bei vermindertem Druck.

Röhre A (Fig. 75) ist mit Brunnenwasser gefüllt und mit dem offenen Ende in eine Wasser enthaltende Schale gestellt. Mittels der Korke C und D ist das weitere Rohr B befestigt. Man leite unten durch E Wasserdampf ein, der oben durch F und G entweicht. Nach einiger Zeit haben sich etwa 20 ccm Gas im oberen verjüngten Ende des Rohres A angesammelt. Entfernt man aus diesem Gase das Kohlendioxyd, so bleibt Luft übrig, aber eine Luft, die mehr Sauerstoff enthält, als die gewöhnliche Luft. Diese Tatsache beruht darauf, daſs der Sauerstoff eine höhere Löslichkeit besitzt als der Stickstoff, und ist insofern von hoher Bedeutung, als sie den Wasserorganismen den zum Atmen nötigen Sauerstoff gewährt. Auch ist sie ein Beweis dafür, daſs die Luft keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge ist.



Fig. 75.
Nachweis der im Wasser gelösten Luft.

Die Lösungen haben im allgemeinen je nach der Natur des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes einen verschiedenen Charakter. Die Lösung des Zuckers, des Alkohols oder des Sauerstoffs ist ein bloſs mechanisches Nebeneinandersein der Stoff- und Wassermolekeln. In den wässrigen Lösungen der Salze befinden sich die Molekeln der letzteren in einem veränderten Zustand, der indessen durch das Abdampfen des Wassers rückgängig gemacht wird. Ganz anders aber verhält es sich mit der Lösung eines Metalles in einer Säure, z. B. des Zinks in Schwefelsäure. Bei diesem Vorgang wird Wärme entbunden; wird ferner die Flüssigkeit, in welcher sich kein Zink mehr löst, verdampft, so bleibt nicht metallisches Zink zurück, sondern die weiſse Salzmasse des Zinksulfats, in deren Molekel allerdings Zink als Bestandteil enthalten ist. Eine derartige Lösung heiſst eine chemische Lösung. Ferner pflegt man es auch oft als eine Lösung zu bezeichnen, wenn kompakte Massen von Ton oder Kreide in Wasser zergehen. Indessen ist für diesen Vorgang der Name Suspension zu gebrauchen, weil man jene Stoffe durch bloſse Filtration wieder abscheiden kann.

Nach diesen Auseinandersetzungen begreift man, daſs das Wasser in der Natur nie reines Wasser ist. Schon während der Regen durch die Luft fällt, nimmt er Stoffe aus derselben auf. Noch mehr verändert sich das Wasser, wenn es über die Oberfläche oder durch das Innere der Erde rinnt. In der längeren Zeit, in der es wirken kann, löst es aus den durchflossenen Gesteinsschichten verschiedene, meist salzartige Stoffe auf, deren Art und Menge von der Beschaffenheit dieser Schichten abhängt. Ganz besonders wird es hierin durch die aus der Luft mitgeführten Gase unterstützt, sowie durch sein Vermögen, beim Gefrieren das Gesteinsmaterial zu zerkleinern. Tritt es dann als Quell freiwillig irgendwo zu Tage, oder wird es durch Pumpen an die Oberfläche befördert, so lassen sich

sehr verschiedene Eigenschaften an ihm bemerken, die es für diesen oder jenen Zweck geeignet oder nicht geeignet machen.

Besondere Heilkräfte besitzen die Mineralwässer, welche gewisse Stoffe (auch Gase) in gröfserer Menge und passendem Mischungsverhältnis mit sich führen, sich auch zuweilen durch höhere Temperaturen auszeichnen. Man unterscheidet:

1. alkalische Säuerlinge (Giefshübel, Ems, Bilin, Vichy).
2. Glaubersalzwässer (Karlsbad, Marienbad).
3. Bitterwässer (Friedrichshall, Püllna, Epsom).
4. Solen (Kissingen, Wiesbaden, Nauheim, Kösen, Ischl).
5. Stahlwässer (Pyrmont, Spaa).
6. Schwefelwässer (Aachen).
7. Indifferente Thermen (Teplitz, Gastein, Wildbad).

Wenngleich der Gehalt des gewöhnlichen Brunnen- und Flufswassers an gelösten Stoffen im allgemeinen unter 1% zurückbleibt, so haben doch die verschiedenen Industriezweige, welche, wie Brauereien, Wäschereien und Färbereien, gröfsere Wassermengen verbrauchen, sowie alle mit Dampf betriebenen Fabriken (Kesselwasser) mit der Beschaffenheit jener Stoffe zu rechnen und nötigenfalls das Wasser zu präparieren.



Fig. 76. Petrische Schale.

Für die Benutzung des Wassers als Trinkwasser ist vor allem ein Gehalt an organischen Stoffen bedenklich, welche von der Fäulnis abgestorbener Organismen und der Zersetzung der Abwässer gröfserer Städte und Industriebezirke herrühren und nicht allein als solche, sondern besonders durch die sie stets begleitenden Bakterien die Gesundheit gefährden. Namentlich werden durch derartiges Trinkwasser Typhus und Cholera verbreitet. Wichtig ist daher die Feststellung der Anzahl der Keime im Wasser. Ein Kubikcentimeter des zu prüfenden Wassers oder weniger wird mit einer geeigneten, durch Kochen (Sterilisieren) keimfrei gemachten Nährgelatine gemischt und in eine flache Glasschale (Petrische Schale) (Fig. 76) ausgegossen. Letztere wird sogleich mit einem Glasdeckel bedeckt. Nach einiger Zeit hat jeder Keim eine sichtbare und daher zählbare Kolonie von Keimen erzeugt, die nun für sich auf ihre Spezies näher zu untersuchen sind. Die Anzahl der Keime in 1 ccm Wasser beläuft sich zuweilen auf 100000.



Fig. 77. Sterilisierung.

Diejenigen Speisen, welche mit Wasser gekocht sind und sich längere Zeit halten sollen (Konserven), müssen sterilisiert werden, und die Gefäfse sind dann so zu verschliefsen, dafs neue Keime aus der Luft ferngehalten werden. Erhitzt man im Kolben (Fig. 77) hartgekochtes Eiweifs längere Zeit mit Wasser und verschliefst dann die obere Öffnung der aufgesetzten Glasröhre mit einem Wattepfropfen, so bleibt das Eiweifs wochenlang unverändert, während es ohne vorheriges Sieden und ohne jenen Verschlufs in Fäulnis übergeht.

Die Beschaffung eines geeigneten Trink- und Speisewassers ist daher eine wichtige Aufgabe. Am vorteilhaftesten ist frisches Quellwasser aus Gebirgen oder unbewohnten Gegenden. Steht solches nicht zur Verfügung, so benutzt man zunächst das Grundwasser, d. i. das in gewisser Tiefe unter der Erde über einer Schicht Ton oder dichten Gesteines sich ansammelnde Regenwasser. Hat letzteres bis zu seiner Sohle eine gröfsere Kies- oder Sandschicht durchdrungen, so ist es hinreichend rein. Das Grundwasser wird durch Brunnen nach oben gehoben. Den früher ausschliefslich gebrauchten Kesselbrunnen sind die Abessynierbrunnen vorzuziehen, mittels deren das Wasser in einem bis zum Grundwasser hinabgeführten Metallrohr emporgefördert wird. Wenn es die Bodenverhältnisse (s. Fig. 78) zulassen, so tut man gut, die dauernd

fließenden artesischen Brunnen [1]) anzulegen. Der Wasserkonsum größerer Städte (durchschnittlich 150 l täglich pro Einwohner, davon 3 l als Speisewasser) ist ein so bedeutender, daß sie meist auf Fluß- oder Seewasser angewiesen sind. Dieses ist in besonderen Wasserwerken sorgfältig durch Kiesfilter zu reinigen, deren Sandkörnchen nicht allein die im Wasser suspendierten Körper, sondern vermöge einer klebrigen, organischen Schicht, mit welcher sie sich allmählich umhüllen, auch den größten Teil der Bakterien zurückhalten. Treten Epidemien auf, so ist die Vorsichtsmaßregel, das Leitungswasser vor dem Trinken abzukochen, nicht von der Hand zu weisen. Um etwa noch vorhandene Keime zu entfernen, kann man sich für den Hausgebrauch auch eines der verschiedenen Filter bedienen, welche aus mannigfachem Material (Porzellan, Cellulose, Kohle) fabrikmäßig hergestellt werden. Fig. 79 zeigt ein für Reisende und marschierende Truppen bestimmtes Filter, dessen wichtigster Teil der aus gebrannter Kieselgur gefertigte Zylinder A ist. Auf Seereisen wird das erforderliche Trinkwasser entweder in den Häfen an Bord genommen und in innen gekohlten Holztonnen aufbewahrt, oder es wird durch Destillation des Meerwassers gewonnen und durch Einpressen von Luft genießbar gemacht.

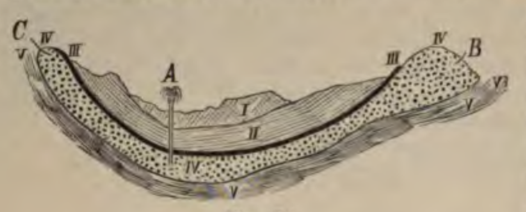


Fig. 78.
A artesischer Brunnen.

I und II Kalkstein.
III Tonschicht, welche kein Wasser hindurchläßt.
IV Wasser durchlassende Schicht aus Geröll, Sand- oder Kalkstein; sie nimmt bei B und C die atmosphärischen Niederschläge auf.
V Dichtes Eruptivgestein (Granit oder Tonschiefer).



Fig. 79.
Berkefeld-Filter.

Das zu filtrierende Wasser gelangt aus dem Behälter B durch die Wand des Kieselgurzylinders A in den Sammelbehälter C.

Für chemische und industrielle Zwecke ist vielfach chemisch reines Wasser nötig. Dasselbe wird durch Destillation erhalten (Fig. 80). Doch müssen hierbei die ersten Teile des Destillats wegen der in dasselbe übergehenden Zersetzungsprodukte der organischen Substanzen verworfen werden.

Aufgaben:

42. Welche Temperatur nehmen 500 g Wasser von 20° an, wenn darin 50 g Eis von 0° eben geschmolzen sind?

43. Um wieviel ccm dehnen sich 36 ccm Wasser von 10° beim Gefrieren aus? (Spezifisches Gewicht des Wassers von 10° 0,99973).

44. Wieviel cal geben 10 cbm Wasser von 80° beim Abkühlen auf 30° ab?

45. Wieviel g wiegt 1 cbm Wasserdampf von 100°?

46. Wieviel g wiegt 1 cbm Wasserdampf von 30°?

47. Wieviel g Wasserdampf enthält 1 cbm Luft beim Barometerstand von 760 mm, wenn sie bei 20° mit Wasserdampf gesättigt ist?

48. Wieviel g Wasser schieden sich aus 1 cbm Luft aus, welche bei 24° und dem Barometerstand von

1) Sie wurden im 12. Jahrhundert in der französischen Grafschaft Artois (daher der Name artesischer Brunnen) eingeführt, waren aber schon seit alten Zeiten im Orient im Gebrauch.

752 mm zu 70% mit Wasserdampf gesättigt war, als eine Abkühlung um 10° eintrat?

49. Wieviel kg Wasserdampf von 100° muſs man durch eine Dampfschlange in 500 *l* Wasser einleiten, wenn das letztere von 10° auf 30° erwärmt werden soll, und der Dampf als Wasser von 40° abflieſst?

50. Welchen Druck in kg übt in einem Dampfzylinder der Dampf von 170,8° auf einen Kolben von 40 cm Durchmesser? (S. 57).

51. Wieviel % Krystallwasser enthält die krystallisierte Soda?

52. Wieviel % Krystallwasser enthält der Kupfervitriol, dessen Formel $CuSO_4 + 5H_2O$ ist?

53. Wieviel verlieren durch Calcinieren 750 g Glaubersalz ($Na_2SO_4 + 10H_2O$) an Gewicht?

54. Welche Formel kommt dem krystallisierten Alaun zu, wenn er 45,5% Krystallwasser beim Calcinieren verliert, und im wasserfreien Zustand die Formel $KAl(SO_4)_2$ hat?

55. Mit wieviel Molekeln Wasser krystallisiert der Eisenvitriol, wenn er beim Erhitzen 45,3% Krystallwasser verliert und im wasserfreien Zustand die Formel $FeSO_4$ hat?

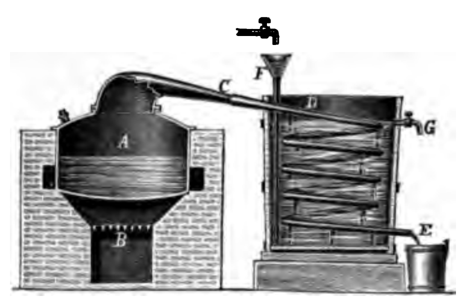


Fig. 80.
A Destillierblase aus Kupfer.
B Feuerung.
C Blasenhals.
D Kühlschlange aus Chamotte oder innen verzinntem Kupfer.
E Abfluſs des destillierten Wassers.
F Zufluſs des Kühlwassers.
G Abfluſs des Kühlwassers.

56. 2 *l* Wasser werden bei 70° mit Salpeter gesättigt (Löslichkeit 139). Wieviel kg Salpeter krystallisieren aus, wenn die Temperatur auf 20° (Löslichkeit 31,2) fällt?

57. 1 Volumen Wasser löst bei 0° und 1 Atm. 0,049 Volumen Sauerstoff. In wieviel *l* Wasser würden sich unter diesen Bedingungen 32 g Sauerstoff lösen?

58. Wasser soll bei 0° und 2 Atm. mit Luft gesättigt werden. Wieviel *l* Wasser sind anzuwenden, wenn sich 32 g Sauerstoff in der Lösung befinden sollen?

§ 17.

Das Ozon.

Der etwa 70 cm lange Apparat A (Fig. 81) besteht aus zwei ineinander geschobenen Glasröhren, welche einen engen, mantelförmigen Raum zwischen sich lassen. Beide Röhren sind oben mit ihren Rändern verschmolzen. Das Ansatzrohr B führt zu dem Mantelraum. Die innere unten geschlossene Röhre enthält verdünnte Schwefelsäure und eine Kupferdrahtspirale C. Eine solche, mit D bezeichnet, ist auch um die äuſsere Röhre gelegt. Letztere ist unten zu dem Rohr E verjüngt. Der Apparat A ist von dem weiten, mittels der Pfropfen F und G befestigten Rohr H umgeben, welches, wie das innere Rohr von A, mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist. I ist ein gröſserer Induktionsapparat, dessen Konstruktion im Physikunterricht gelehrt wird. Die Enden seiner Primärspule werden an die Akkumulatorenbatterie K, die Enden seiner Sekundärspule an die Spiralen C und D angeschlossen, nachdem durch B ein langsamer Sauerstoffstrom geleitet, und nach Unterbrechung desselben das Rohr E mit einem Monometer (Thermoskop) verbunden ist.

Der Induktionsapparat erzeugt elektrische Wellen, welche den Sauerstoff im Mantelraum erschüttern, ohne sich sonst im Apparat bemerkbar zu machen. Dagegen fällt die Manometerflüssigkeit ganz beträchtlich. Folglich haben die elektrischen Wellen eine Verringerung des Gasvolumens bewirkt. Aber auch sonst ist der Sauerstoff verändert. Das Gas zeigt einen penetranten Geruch (daher sein Name) und erregt Hustenreiz, obwohl bei jenem Versuch höchstens $^1/_{10}$ des Sauerstoffs die Umwandlung erfährt. Wäre letztere vollständig, so

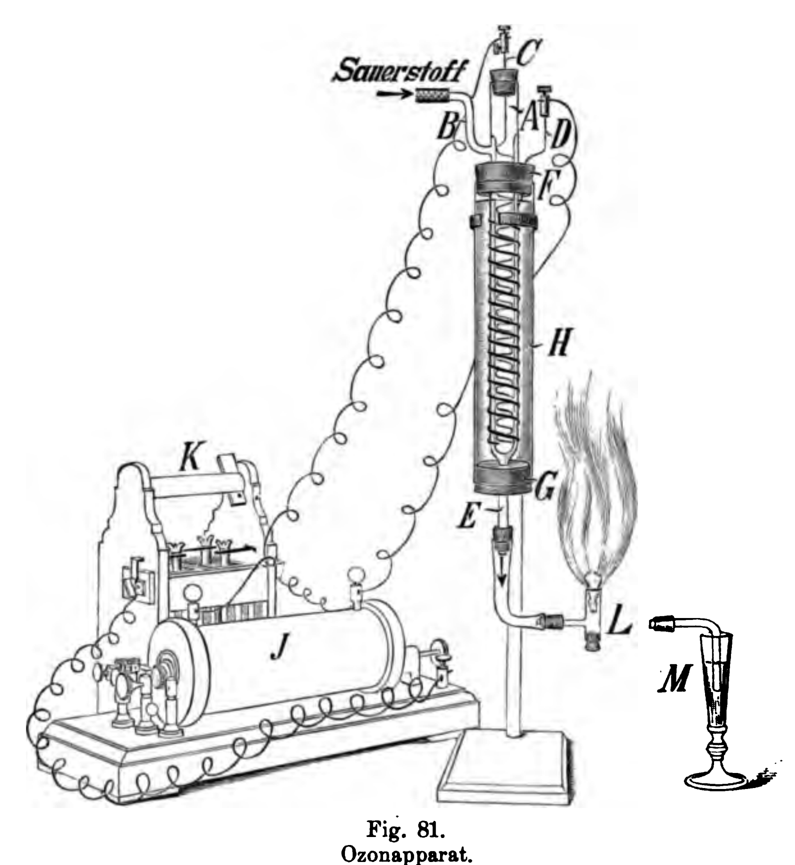


Fig. 81.
Ozonapparat.

würden sich je 6 Volumen Sauerstoff auf 4 Volumen des neuen Gases zusammenziehen. Also wiegen 22,4 *l* des letzteren 48 g. Das neue Gas ist also ein bestimmter Stoff, Ozon genannt, dessen Molekel, da ja nur das Element Sauerstoff an dem Vorgang beteiligt war, aus 3 Atomen Sauerstoff bestehen muſs. Beim Erhitzen auf 260 ^{0} geht das Ozon wieder in gewöhnlichen Sauerstoff über. Hierbei werden von 48 g Ozon 30 000 cal frei gemacht. Folglich sind sie um 30 000 cal reicher an Energie als 48 g Sauerstoff. Es liegt mithin der Fall vor, daſs die Energie der elektrischen Wellen, die in ihrem Wesen den Lichtwellen entsprechen, bei der Aufnahme seitens des Sauerstoffs in chemische

Energie übergeht (photochemischer Vorgang). Demnach lautet die Energiegleichung

$$3\,O_2 = 2\,O_3 - 2 \cdot 30\,000 \text{ cal.}$$

Nimmt ein Element durch Änderung seines Energieinhaltes Zustände an, in denen es sich wie ein neuer Stoff verhält, so spricht man von den allotropischen Modifikationen des Elements.

Es ist zu erwarten, dafs das Ozon weit kräftiger oxydierend wirkt als gewöhnlicher Sauerstoff. Bringt man in das Röhrchen L eine kleine Menge mit Terpentinöl getränkte Watte, so entzündet sich das Terpentinöl im ozonhaltigen Sauerstoff. Während des Experimentierens bemerkt man sehr bald, dafs infolge der Oxydation das Ende des an B angelegten Gummischlauchs durchlöchert wird. Beim Einleiten des Ozon enthaltenden Sauerstoffs in eine verdünnte Indigolösung[1]) wird der Farbstoff zerstört (s. Fig. 81, M). Dieser letzte Versuch demonstriert die praktische Verwendung des Ozons zum Bleichen der Wolle, der Baumwolle, des Holzes, der durch Stockflecke beschädigten Kupferstiche etc. Das dazu nötige Ozon stellt man mit getrockneter Luft nach Art des angegebenen Versuchs dar. Auch zur Tötung der Keime des Trinkwassers ist ozonisierte Luft mit Erfolg benutzt (in Lille).

Gerade auf der giftigen Wirkung, welche das Ozon gegen kleinere Organismen äufsert, sowie auf seiner aufserordentlich oxydierenden Kraft beruht die wohltuende Leistung des Ozons in der Natur. Hier bildet es sich, wenn der Blitz die Luft durchzuckt; ist es doch schon beim Überspringen der Funken einer Elektrisiermaschine durch den Geruch wahrnehmbar. Das Ozon kann jedoch als solches nicht lange in der Luft bestehen bleiben, weil es sich infolge der mannigfachen Oxydationen, zu denen es bei seiner die Luft reinigenden Arbeit in Anspruch genommen wird, sehr bald zersetzt, und daher ist man nicht berechtigt, von ozonreicher Waldluft zu reden.

§ 18.

Das Wasserstoffsuperoxyd.

Leitet man Ozon enthaltenden Sauerstoff in Wasser, so löst sich Ozon darin auf und erteilt der Lösung seinen Geruch. Letzterer verschwindet aber bald, und nun zeigt das Wasser einen besonderen, schrumpfenden Geschmack. In kleinen Mengen hat sich nämlich durch Oxydation des Wassers Wasserstoffsuperoxyd gebildet, welches nach seiner Formel H_2O_2 ein höheres Oxyd des Wasserstoffs ist und daher das Gesetz der multiplen Proportionen exemplifiziert.

Man stellt das Wasserstoffsuperoxyd in wäfsriger Lösung technisch dar, indem man das Superoxyd des Baryums unter Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und den weifsen Niederschlag von Baryumsulfat durch Filtration abscheidet:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Zum Versuch übergiefse man unter Umschütteln in einem mit Wasser zu

1) Zur Beschleunigung des Vorgangs füge man der Indigolösung kleine Mengen von Salzsäure und Eisenvitriol hinzu.

zu kühlenden Kolben 5 g Baryumsuperoxyd mit 1 g Schwefelsäure, welche zuvor mit 30 g Wasser zu verdünnen ist, und filtriere. Die käufliche Lösung enthält 3 bis 10 % Wasserstoffsuperoxyd. Erhitzt man dieselbe im Vakuum auf sehr mäfsige Temperatur, so destilliert anfangs das leichter flüchtige Wasser über, dann verdampft mit dem Wasser auch Wasserstoffsuperoxyd, bis schliefslich letzteres in wasserfreiem Zustand in das Destillat übergeht (fraktionierte Destillation).

Das reine Wasserstoffsuperoxyd ist eine sirupartige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,5. Es zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser und Sauerstoff. Haltbarer ist die wäfsrige Lösung, besonders wenn man ihr etwas Alkohol zufügt. Aber auch sie erleidet jene Zersetzung, wenn man sie erwärmt, und noch schneller, wenn man ihr poröse, katalytisch wirkende Körper beimischt. In den Rezipienten des Thermoskops (S. 54) setze man das mit Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllte Reagensglas A (Fig. 82), füge der Flüssigkeit eine kleine Menge Braunsteinpulver oder Platinmohr hinzu und verschliefse das Gefäfs mit einem Pfropfen B, welcher an einem zweimal rechtwinklig gebogenen Röhrchen ein aufrechtes Rohrstück trägt. Senkt man in letzteres einen glimmenden Holzfaden, so gibt sich eine reichliche Sauerstoffentbindung zu erkennen. Aufserdem aber zeigt das Manometer eine Wärmeentwicklung an. Die Energiegleichung für die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff lautet:



Fig. 82. Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch Braunstein.

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2 + 2 \cdot 23\,200 \text{ cal.}$$

Es mufs also

$$2\,H_2O + O_2 = 2\,H_2O_2 - 2 \cdot 23\,200 \text{ cal}$$

sein, d. h. die Oxydation des Wassers zu Wasserstoffsuperoxyd ist ein endothermischer Vorgang.

Da die einzelne Molekel Wasserstoffsuperoxyd nur je 1 Atom Sauerstoff abgibt, so wird das letztere, wenn oxydierbare Stoffe anwesend sind, kräftiger wirken als die freie Sauerstoffmolekel (status nascens). Daher rührt das Bleichvermögen des Wasserstoffsuperoxyds und seine Anwendung zur Desinfektion und Wundbehandlung. Eine Indigolösung (welcher eine Spur Eisenvitriol zugesetzt ist) verliert durch Wasserstoffsuperoxyd sofort seine Farbe. Schwarze Haare werden durch dasselbe gebleicht, nehmen aber je nach der Dauer des Vorgangs die verschiedensten Nuancen von Braun und Gelb an, ehe sie weifs werden (Cosmeticum). Für Seide, Federn, Elfenbein, Stroh ist Wasserstoffsuperoxyd das geeignetste Bleichmittel, weil bei seiner Benutzung keine schädlichen Nachwirkungen eintreten können. Alte Ölgemälde, deren bleihaltige Farben sich oberflächlich geschwärzt haben, werden durch Wasserstoffsuperoxyd infolge seiner oxydierenden Wirkung aufgefrischt.

Das Wasserstoffsuperoxyd kommt in kleinen Mengen zuweilen in der Luft, gewöhnlich aber im Regen und Schnee vor.

Aufgaben:

59. Wieviel *l* Sauerstoff im Normalzustand können durch die Zersetzung von 2 kg einer 8prozentigen Wasserstoffsuperoxydlösung erhalten werden?

60. Welches ist die prozentische Zusammensetzung des reinen Wasserstoffsuperoxyds?

Die Gruppe der Halogene.

§ 19.

Die Salzsäure.

Die im Handel vorkommende, gereinigte, konzentrierte Salzsäure ist eine
lose Flüssigkeit, welche zum gröſseren Teil aus Wasser besteht, aber spe-
ch schwerer ist als dieses. Sie gibt an der Luft, besonders beim Erwärmen,
stechend sauer riechendes, nicht brennbares, Nebel bildendes Gas ab.
et man dieses Gas durch eine Kugelröhre, in welcher etwas Natriummetall
itzt wird, so verbrennt letzteres zu einer festen, weiſsen Masse, während sich
der Mündung des Rohres Wasserstoff entzünden läſst.

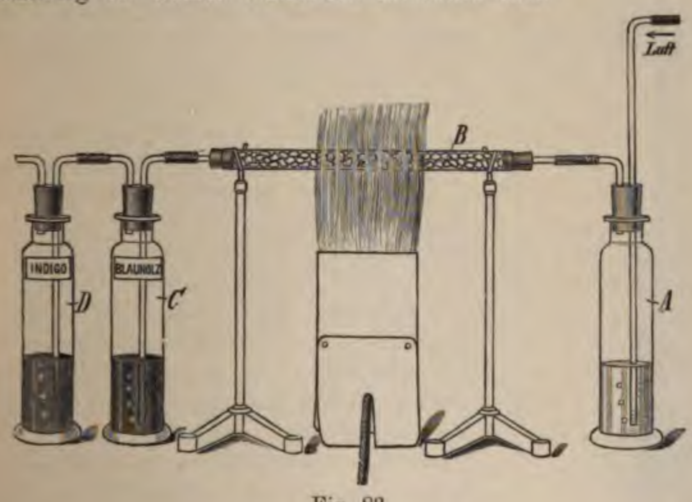


Fig. 83.
Deaconscher Prozeſs.

Auch entwickelt sich reichlich Wasserstoff, wenn man ein Metall, wie
k oder Eisen, direkt mit Salzsäure übergieſst.

Also ist Wasserstoff ein Bestandteil des Gases, dessen Lösung im
sser als Salzsäure bezeichnet wird. Um den andern Bestandteil zu er-
teln, binde man jenen Wasserstoff an den Sauerstoff der Luft. Man erreicht
, indem man Luft durch die mit Salzsäure gefüllte Flasche A (Fig. 83)
et und das Gemisch von Luft und Salzsäuregas durch die auf etwa 400°
tzte Röhre B führt. Die in derselben befindlichen, mit Kupfervitriol im-
gnierten und scharf getrockneten Bimsteinstücke wirken katalytisch auf das Gas-
isch ein, und die Folge ist, daſs das die Flaschen C und D passierende
die Lösungen des Blauholz- und Indigofarbstoffs bleicht (Deaconscher
zeſs). Dieses Bleichvermögen kommt dem Element Chlor Cl = 35,45
Dasselbe gibt sich auch durch einen besonderen Geruch zu erkennen.

Wasserstoff und Chlor erhält man als Bestandteile der Salzsäure auch durch die Elektrolyse derselben.

Der dazu erforderliche Apparat (Fig. 84) ist ebenso konstruiert wie der der Fig. 35 S. 38, nur sind die unteren Enden A A der Schenkel mit Pfropfen verschlossen. welche die als Elektroden besser denn Platin geeigneten Graphitstäbe B B tragen. Über die herausragenden Enden der letzteren sind hohlzylindrische Polklemmen geschoben. Die Glasröhren C, welche bis über das gemeinsame Verbindungsstück der Schenkel reichen, sollen verhindern, dafs die Gase in die mittlere Steigröhre übertreten. Man fülle den Apparat mit einem Gemisch von 200 g reiner, rauchender Salzsäure und 128 ccm Wasser und lege, nachdem man die Hähne D D geöffnet hat, den galvanischen Strom einer Batterie von 5 Akkumulatoren an die Polklemmen. An der Kathode entwickelt sich dann Wasserstoff, an der Anode Chlor. Da sich aber letzteres im Elektrolyten etwas löst, so lasse man den Strom ungefähr 50 Minuten durch den Apparat gehen, ehe man die Hähne D D schliefst und nach dem Öffnen des Hahnes E[1]) die Gase in den Schenkeln aufsammelt.

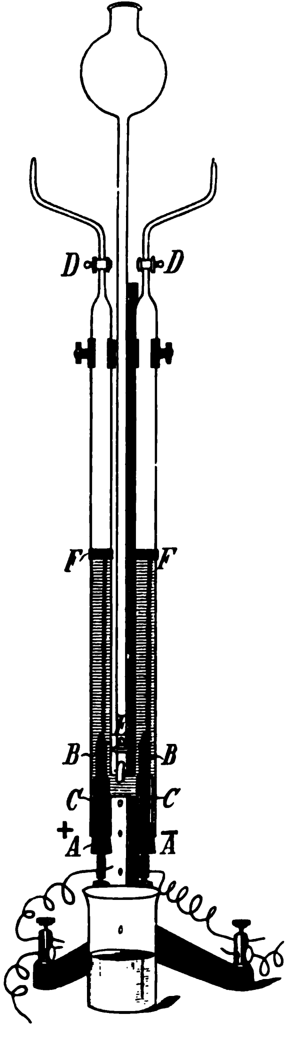


Fig. 84.
Elektrolyse der Salzsäure.

Die Gase Wasserstoff und Chlor nehmen, wie die Marken FF zeigen, gleiche Volumen ein.

Um zu entscheiden, ob Wasserstoff und Chlor die einzigen Bestandteile des Salzsäuregases sind, fülle man im Dunkeln die enge Röhre Fig. 85 mit einem Gemisch gleicher Raumteile jener beiden Gase an und schliefse die Hähne. Durch Belichtung mit brennendem Magnesium erfolgt unter schwachem Knall (Chlorknallgas) die chemische Verbindung der Gase, und zwar ohne Volumenänderung, denn beim Öffnen eines der Hähne unter Quecksilber tritt weder Gas aus der Röhre aus, noch dringt Quecksilber in dieselbe ein. Öffnet man aber einen der Hähne unter Wasser, so schiefst dasselbe in die Röhre hinein, wie in ein Vakuum, ein Beweis, dafs ein neues Gas entstanden war, welches sich durch seine aufserordentliche Löslichkeit auszeichnet. Da diese Lösung in Wasser sich wie Salzsäure verhält, so müssen Wasserstoff und Chlor die einzigen Elemente der Molekel des Salzsäuregases sein. Da ferner die Volumenverhältnisse durch das Schema

$$\boxed{H_2} + \boxed{Cl_2} = \boxed{HCl}\boxed{HCl}$$

1) Würde man den Hahn E nicht öffnen, so würde die aus den Schenkeln verdrängte Flüssigkeit in das Steigrohr treten und durch ihren Druck die Löslichkeit des Chlors befördern.

auszudrücken sind, also

1 Molekel Wasserstoff + 1 Molekel Chlor = 2 Molekeln der Verbindung

ergeben, so mufs sich kurz vor der chemischen Vereinigung jede der Molekeln Wasserstoff und Chlor in zwei Atome gespalten haben. Die Gleichung lautet:

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl + 2 \cdot 22\,000 \text{ cal.}$$

Das Salzsäuregas heifst demgemäfs Chlorwasserstoff, und die Salzsäure auch Chlorwasserstoffsäure. Das Molekulargewicht ist $1{,}008 + 35{,}45 = 36{,}458$. Ein Liter des Gases wiegt im Normalzustand

$$\frac{36{,}458}{22{,}4} = 1{,}630 \text{ g},$$

ist also $1{,}630 : 1{,}293 = 1{,}25$ mal schwerer als Luft und $1{,}630 : 0{,}0895 = 18{,}25$ mal schwerer als Wasserstoff. Das Atom Chlor ist in der Molekel des Chlorwasserstoffs einwertig.

Der Deaconsche Prozefs ist jetzt verständlich, seine Gleichung heifst

$$4\,HCl + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Cl_2.$$

Die Verbrennung des Natriums im Chlorwasserstoffstrom erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,Na + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2.$$

Wie wird der Chlorwasserstoff resp. die Salzsäure in gröfserem Mafse gewonnen? Einen für Laboratoriumzwecke geeigneten Apparat stellt Fig. 86 dar. Auf den Boden der dreihalsigen Flasche A werden durch den Tubus B Stücke von festem Salmiak NH_4Cl gebracht. Läfst man aus dem im Tubus C befestigten Hahntrichter D konzentrierte Schwefelsäure tröpfeln, so entweichen reichliche Mengen Chlorwasserstoff durch die im Tubus E angebrachte Röhre. Sie werden in der Schwefelsäure enthaltenden Flasche F getrocknet und auf Grund ihrer Schwere durch den Vorgang der Luftverdrängung in der Flasche G aufgesammelt. Ist letztere gefüllt, so ist ihr Inhalt völlig farblos. Aber das aus H strömende Chlorwasserstoffgas bildet in der Luft Nebel, welche aus kleinen Wassertröpfchen bestehen, in denen sich das Gas gelöst hat.

Fig. 85. Synthese des Chlorwasserstoffs.

Senkt man in G eine mit nassem Mull umgebene, 3 cm weite Röhre ein, deren oberer verjüngter Teil mit einem Manometer verbunden ist, so steigt die Flüssigkeit des letzteren sehr schnell infolge der Wärme, die bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Wasser frei wird:

$$(HCl, aq) = +17300 \text{ cal},$$

d. h. wenn sich 22,4 *l* Chlorwasserstoff in viel Wasser lösen, so wird soviel Wärme entbunden, dafs die Temperatur von 1730 g Wasser um 10° zunimmt.

Um Salzsäure darzustellen, erhitze man auf dem Sandbad A (Fig. 87) im Kolben B je 10 Gewt. Kochsalz (Natriumchlorid NaCl) mit 18 Gewt. Schwefelsäure, die mit 3 Gewt. Wasser verdünnt sind. Der Gasstrom wird von dem

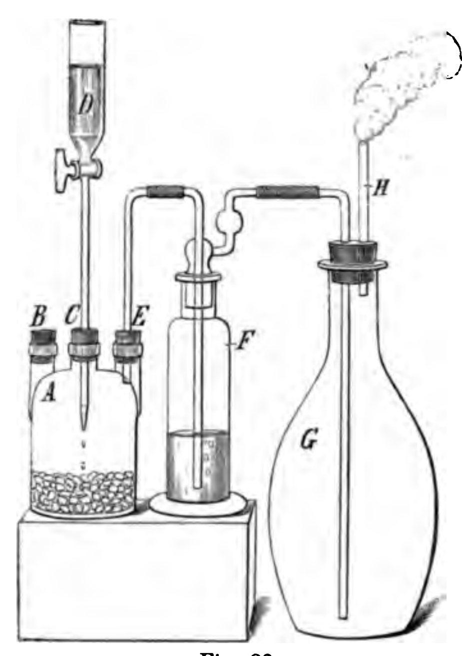


Fig. 86.
Darstellung des Chlorwasserstoffs.

Wasser der Flaschen C, D
E, welche, wie die Fig.
zeigt, verbunden sind, absorb
Das Gas wird Blase für Blase
dem Wasser verschluckt, und
wenn letzteres gesättigt ist,
man die Gasblasen die Lösung
sieren. d und e sind Sicherh
röhren, welche das Übersteigen
Säure aus einer Flasche in die
hergehende vermeiden sollen,
die Absorption in der letztere
heftig werden sollte. (Werden
oberen Öffnungen von d und e
schlossen, und wird der Bre
entfernt, so wird das Wasser v
aus durch die Reihe der Flas
nach B befördert.) Die Schw
säure wirkt bei diesem Versuch
das Kochsalz nach der Gleich
$NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 +$ I
Im Kolben B bleibt das s
Natriumsulfat $NaHSO_4$ zurück.

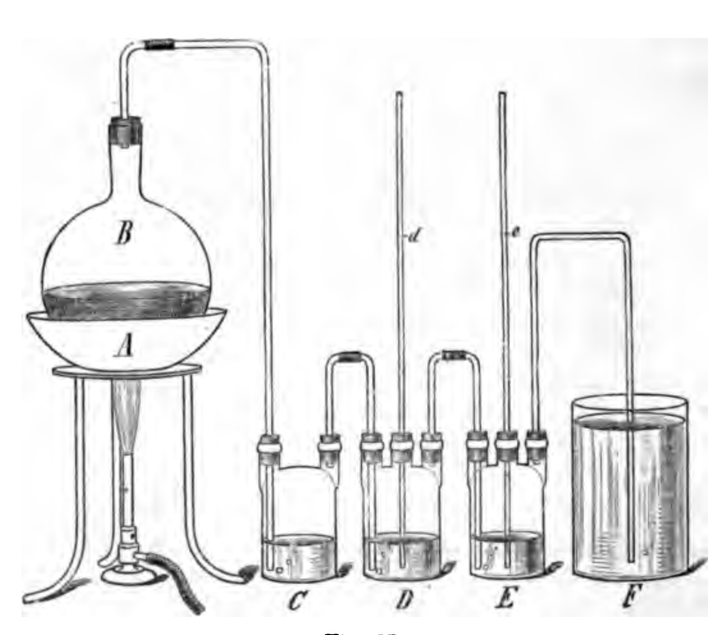


Fig. 87.
Darstellung der Salzsäure.

veranschaulicht die fabrikmäſsige Gewinnung der Salzsäure und des in
rie und Sodafabrikation verwendeten Natriumsulfats Na_2SO_4. Die rechte
ar ist der Sulfatofen, welcher aus der Muffel A und der eisernen Calcinier-
eht, welche durch den Schieber C geschieden sind. A wird durch die
D mit Kochsalz und durch den Fülltrichter E mit Schwefelsäure be-
von der Feuerung F kommenden heiſsen Verbrennungsgase erhitzen die
sie die parallelen Züge G durchstreichen. Das Chlorwasserstoffgas
s die Rohrleitung H passiert, von dem Wasser einer groſsen Anzahl
en, Bombonnes genannt, fast ganz absorbiert. Der nicht absorbierte
s wird unten in den meistens mit Steinen ausgefüllten Kondensations-
t, und hier von dem aus dem Gefäss L und dem Verteiler M flieſsenden
zurückgehalten. So wird vom Boden des Turmes K durch die Leitung
verdünnte Säure in die Bombonnes abwärts geführt, wo sie durch den
römenden Chlorwasserstoff (Gegenstromprinzip) immer mehr angereichert
ls 32 bis 34prozentige Salzsäure in den Ballon O gelangt.
Prozeſs in der Muffel A bis zur Bildung des sauren Natriumsulfats

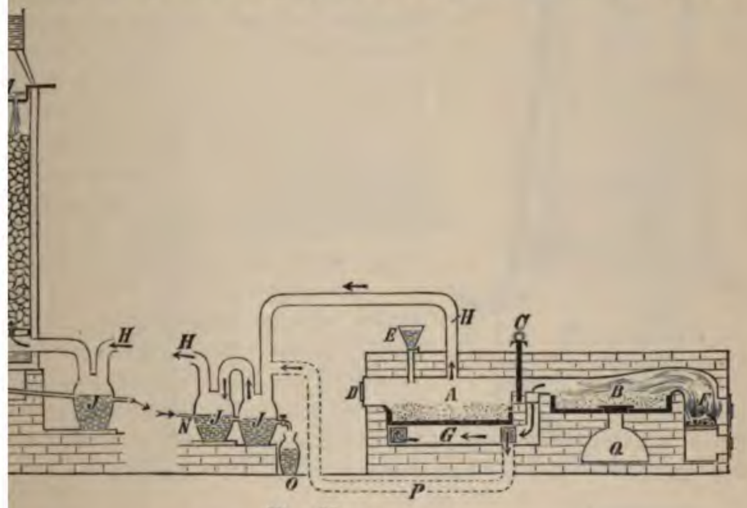


Fig. 88.
Sulfatofen mit Salzsäurekondensation.

so wird die Masse nach der Calcinierpfanne B befördert. Die durch D
Kochsalzmenge ist so abgemessen, daſs bei der höheren Temperatur in B
hung:

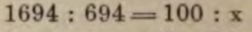
$$NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$$

eite Molekel Chlorwasserstoff entsteht. Dieses mit den Verbrennungs-
te Gas gelangt durch die Züge G und die Leitung P in eine besondere
nbonnes. Q ist der Kühlraum für das in B fertig gemachte Natrium-

Wasser sehr groſse Mengen von Chlorwasserstoffgas aufzunehmen ver-
der Versuch Fig. 89. Der starkwandige Rundkolben A wird, nachdem
Rohr B mit dem Gas völlig gefüllt und in den ihn verschlieſsenden
massive Glasstück C eingeschoben ist, in umgekehrter Stellung auf ein
Das Rohr B steht durch den Schlauch D mit dem Rohr F in Ver-
es in den mit Wasser gefüllten Kolben G hinabreicht. Zur Ausführung
iteten Versuchs öffnet man den Quetschhahn E, welcher einstweilen den
schloſs, und drückt mittels Einblasens von Luft durch den Schlauch H

das Wasser bis zur oberen verengten Öffnung des Rohres B. Nunmehr stürzt das Wasser in den Kolben A und füllt ihn sehr bald ganz aus.

1 *l* Wasser nimmt bei 18° 450 *l* Chlorwasserstoff auf. Da letztere bei 18° 694 g wiegen, so hat die Lösung das Gewicht von 1694 g. Die Säure enthält also nach der Proportion



$$1694 : 694 = 100 : x$$

$x = 40{,}97\,\%$ Chlorwasserstoff. Diese bei 18° gesättigte Säure hat das spezifische Gewicht 1,200. Es ist also nach der Proportion

$$1200 : 1 = 1694 : x,$$

nach welcher $x = 1{,}41$ *l* beträgt, infolge der Absorption eine Volumenzunahme von 1 auf 1,41 eingetreten.

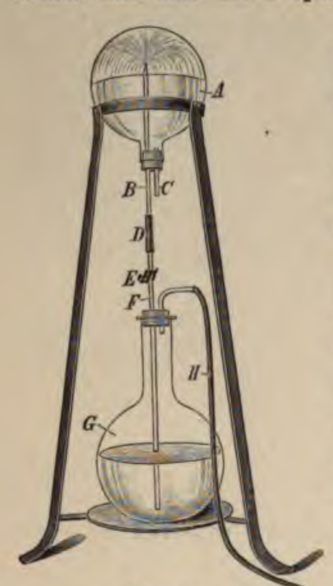
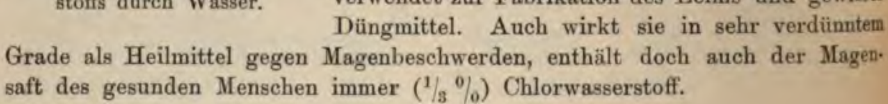


Fig. 89.
Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser.

Die Säure von 20,3 % hat insofern ein besonderes Interesse, als sie, wie auch die noch verdünnteren Säuren, nicht mehr an der Luft raucht; ferner ist sie als solche bei 110° und gewöhnlichem Druck destillierbar, während beim Erhitzen die konzentrierteren Säuren anfangs soviel Chlorwasserstoffgas abgeben, bis der Prozentgehalt nur noch 20,3 beträgt, und anderseits aus den verdünnteren Säuren zunächst Wasser übergeht, bis wiederum die Konzentration von 20,3 % erreicht ist.

Die Salzsäure dient in der chemischen Industrie als Ausgangsmaterial für die Gewinnung vieler anderer Chlorverbindungen, ferner wird sie verwendet zur Fabrikation des Leims und gewisser Düngmittel. Auch wirkt sie in sehr verdünntem



Grade als Heilmittel gegen Magenbeschwerden, enthält doch auch der Magensaft des gesunden Menschen immer ($^1/_3$ %) Chlorwasserstoff.

Aufgaben:

61. Wieviel kg einer 30prozentigen Salzsäure erhält man aus 10 kg Kochsalz, und wieviel wiegt das dabei gewonnene Natriumsulfat Na_2SO_4?

62. Wieviel *l* Chlorwasserstoffgas von 10° und 750 mm Druck entstehen aus 50 g Salmiak?

63. Wieviel kg Kochsalz und Schwefelsäure gebraucht man, um in 750 *l* Wasser eine solche Menge Chlorwasserstoff zu leiten, dafs das Wasser das 400fache Volumen Chlorwasserstoff absorbiert?

64. Es sollen 50 kg einer 20prozentigen Salzsäure dargestellt werden. Was kosten die hierzu erforderlichen Materialien, wenn 1 kg Kochsalz 0.20 M und 1 kg 90prozentige Schwefelsäure 0,25 M kostet, und 1 kg des gewonnenen Glaubersalzes $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ für 0,15 M verkauft wird?

§ 20.

Das Chlor, Chlorum, $Cl = 35{,}45$.

Nach dem Deaconschen Prozefs der Chlorgewinnung kann immer nur ein mit dem Stickstoff der Luft gemischtes Chlorgas erhalten werden. Um

emischem Wege reines Chlor darzustellen, führt man, im kleinen wie im n, der Salzsäure den zur Oxydation des Wasserstoffs derselben nötigen toff in Form peroxyden, gelich als Braun-InO_2, zu. Hierird die Hälfte hlors frei nach leichung:

$$_2 + 4\,HCl = O + MnCl_2 + Cl_2.$$

elte das Oxyd Iangans nur 1 Sauerstoff, so kein Chlor hen, denn:

$$+ 2\,HCl = H_2O + MnCl_2.$$

aboratoriumver- ist es vorzu-, nicht fertige ure, sondern ein ch von Koch- und Schwefel- auf Braunstein n zu lassen.

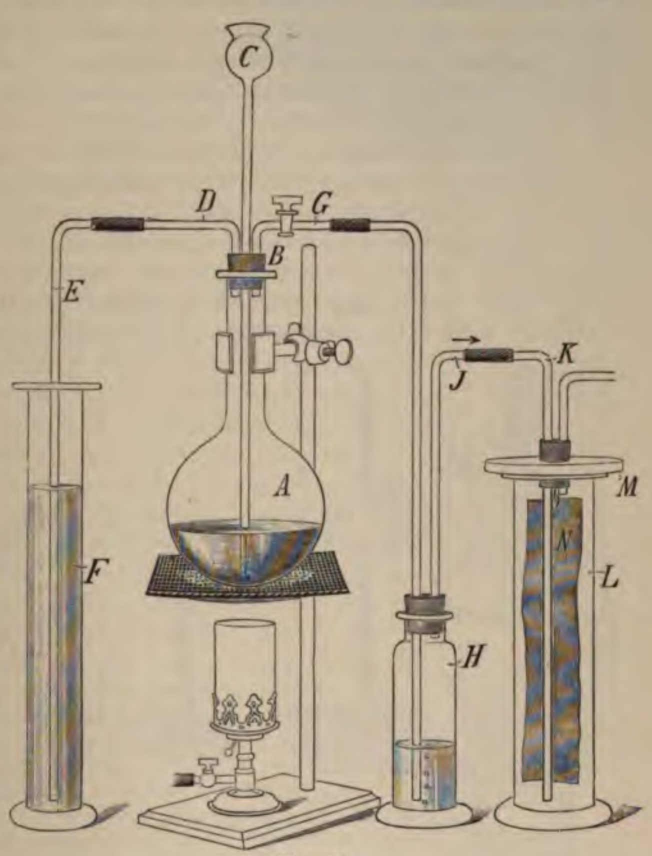


Fig. 90.
Darstellung des Chlors.

Der Kolben A 90) enthält 175 g alz, 150 g Braun- und 300 g ver- Schwefelsäure, aus 200 g kon- erter Schwefel- und 100 g Wasser t. Er ist mit einem Kork verschlossen, welcher die Trichterröhre C, die tungsröhre D und den Hahn G trägt. An D schliefst sich die Röhre E an, in den mit Natronlauge (Lösung von Natriumhydroxyd NaOH in Wasser) ge- Zylinder F hinabragt. Die Chlorentwicklung beginnt schon bei gewöhnlicher eratur und wird je nach Bedarf durch mäfsiges Erwärmen des Kolbens A be- nigt. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2\,NaCl + 2\,H_2SO_4 + MnO_2 = H_2O + Na_2SO_4 + MnSO_4 + Cl_2.$$

ge das Chlor nicht gebraucht wird, führt man es in die Natronlauge ab, welche llig absorbiert. Will man dem Kolben A zu Experimenten Chlor entnehmen, so man den Hahn G, leitet das Gas durch die Waschflasche H und, falls trocknes nötig ist, noch durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Flasche. s Chlor schwerer als Luft ist, fängt man es in dem Zylinder L nach der Luft- ingungsmethode auf, indem man die Röhren J und K verbindet, von denen die e in der zentralen Öffnung der Glasplatte M befestigt ist und bis auf den Boden ylinders L reicht.

Bis vor kurzem wurde die Methode der Chlorgewinnung durch Ox der Salzsäure mittels des Mangansuperoxyds auch in der chemischen In angewendet, namentlich zur Fabrikation der Bleichsalze (s. später). A sehr man sich bemüht hat, sie auch in ökonomischer Hinsicht zu verv digen, besonders durch Aufarbeitung der Laugen des Manganchlorürs so wird sie doch mehr und mehr durch die elektrolytische Methode ver nach welcher aus dem Natrium- oder Kaliumchlorid aufser dem Chlo sehr wertvolle Verbindungen dieser beiden Metalle gewonnen werden.

Das Chlor ist ein gelblich grünes, intensiv riechendes Gas, welch bei 0° schon durch einen Druck von 3,7 Atm. zu einer gelben Flüssigk Stahlbomben transportierbar) komprimieren läfst. Bei 8° lösen sich je 3 V Chlor in 1 Volumen Wasser mechanisch auf zu Chlorwasser. Da seine M aus 2 Atomen besteht, und sein Atomgewicht 35,45 ist, so wiegt 1 l 70,90 : 22,4 = 3,165 g, ist also 3,165 : 1,293 = 2,45 mal schwerer als

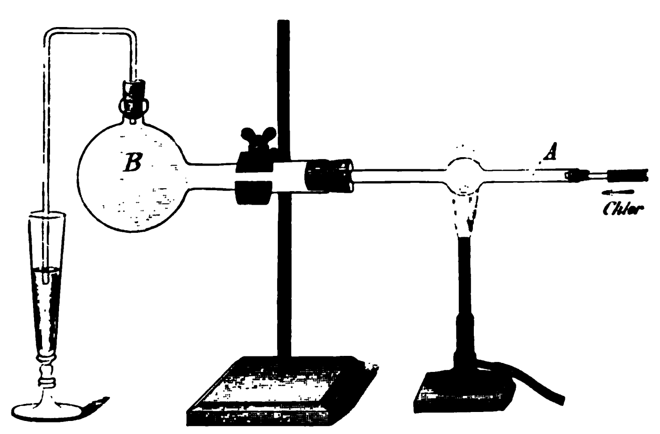


Fig. 91.
Synthese des Natriumchlorids.

Gegen Elemente zeigt aufserordentlic mische Aktivit verbindet sich und sehr lebh fast allen M und vielen Ni tallen, wobei Reaktionsfähi durch Spuren Wasserdampf i Regel noch wird. Durch d gelröhre A (Fi in welcher si Stückchen N befindet, leite man Chlor. Das Metall überzieht sich sofort mit einer Kruste seiner Chlorverbindung, welche die von ihr bedeckte Metallmasse vo weiteren Angriff des Chlors schützt. Aber beim Erhitzen bricht Natrium durch die Kruste hindurch, und nun wird die Reaktion so heftig, w Sauerstoffstrom, denn das Natrium verbindet sich mit dem Chlor unter dender Lichterscheinung zu einer weifsen Masse, die sich an der Wan Vorlage B absetzt und nichts anderes sein kann als Natriumchlorid, also s tisch dargestelltes Kochsalz:

$$2\,Na + Cl_2 = 2\,NaCl.$$

Weil so das Chlor, sowie seine verwandten Elemente Brom, Jo Fluor, mit den Metallen direkt Salze liefert, bilden diese Elemente die Gr der Halogene. In eine mit Chlor gefüllte Flasche senke man eine M drahtspirale ein, nachdem man ihr unteres Ende mit etwas unechtem Bl (dünn ausgewalztem Messing) umwickelt hat. Das letztere fängt sofort

əerträgt die Wärme an den Draht, der nun unter lebhaftem Funkensprühen verbrennt", und zwar zu den Chloriden des Zinks und Kupfers, nämlich erjenigen beiden Metalle, aus denen das Messing besteht. Spült man die 'lasche nach dem Erkalten mit Wasser aus, so erhält man eine Lösung, relche blau ist, wie die Lösungen der meisten Kupfersalze.

Dieser Versuch zeigt, wie die Einwirkung des Chlors uf die Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur mit olcher Geschwindigkeit vor sich geht, daſs die freiwerdende Wärme die Verbrennungsprodukte auf helle Rotglut erhitzt. Da diese Erscheinungen den Verbrennungen der Stoffe im Sauerstoff entsprechen, so ist der Begriff der Verbrennung uf jeden von einer Lichtentwicklung begleiteten synthetischen Vorgang auszudehnen.

Dies rechtfertigt sich auch durch das Verhalten des Chlors zum Wasserstoff, zu welchem es überhaupt ein ohes Verbindungsbestreben dartut. Die Wasserstoffflamme wird ebenso durch Chlor wie durch Sauerstoff unterhalten. Fig. 92 führt eine Lampe vor, deren wesentlicher Teil in aus Glasröhren zusammengesetzter Daniellscher Hahn st. Durch A leitet man Wasserstoff, zündet ihn an, ührt dann seitlich Chlor zu und setzt auf den Pfropfen inen Zylinder B auf. Der Wasserstoff fährt fort zu brennen, nd aus C entweichen die Chlorwasserstoffnebel, die in D vom Wasser reichlich absorbiert werden.



Fig. 92.
Wasserstoff verbrennt im Chlor.

Schon im Dunkeln ist eine Einwirkung beider Gase aufinander, wenn auch nur in geringem Grade nachweisbar. Die Lichtstrahlen aber, und unter diesen besonders die blauen, violetten und ultravioletten, beschleunigen den Vorgang bis zur Explosion. Eine dünnwandige, etwa 25 ccm groſse, mit einem tielförmigen Zuleitungsröhrchen versehene Glaskugel fülle man mit Chlor und verschlieſse sie fest, nachdem man noch 12,5 ccm Wasserstoff schnell eingeleitet hat, mit einem Gummiröhrchen und dieses mit einem massiven Glasstäbchen. Hängt man sie un in einen Drahtring, der sich in einem Becher (Fig. 93) on gelbem Glase befindet, bedeckt denselben mit einer Pappcheibe und streut in eine in der Nähe stehende, gröſsere Brennerlamme einen kleinen Löffel voll Magnesiumpulver, so tritt die Explosion nicht ein, wohl aber, wenn man den Versuch mit inem Becher aus blauem Glase wiederholt. Es sei hierbei benerkt, daſs die Lichtstrahlen noch viele andere chemische Vorgänge einleiten, daſs aber die maximale Wirkung nicht immer on den blauen Strahlen ausgeht, wie es hier der Fall ist.


Fig.
Explosion des Chlorknallgases.

Selbst gegen viele chemische Verbindungen, die Wasserstoff enthalten, nacht das Chlor sein Bestreben, sich mit Wasserstoff zu verbinden, geltend. enkt man in einen weithalsigen, mit Chlor gefüllten Literkolben einen mit erpentinöl $C_{10}H_{16}$ angefeuchteten Fidibus aus Flieſspapier ein, so schlägt aus m Gefäſs sehr bald eine rote Flamme empor, die von einer dicken Ruſswolke ngehüllt ist:

$$C_{10}H_{16} + 8\,Cl_2 = 16\,HCl + 10\,C.$$

Selbst dem Wasser vermag das Chlor den Wasserstoff zu entzi Zur Demonstration dieser Tatsache bediene man sich direkt des Chlorwas Setzt man Chlorwasser in einem oben zugeschmolzenen und unten d Wasser abgesperrten Rohr einige Stunden dem Sonnenlicht aus, so ve es seine grüne Farbe und seinen Geruch, während sich im Rohr Saue ansammelt:

$$2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + O_2.$$

Der Vorgang scheint nach dieser Gleichung die Umkehr des Deaconschen zesses (S. 73.) zu sein; indessen tritt bei letzterem das Chlorwasserstoff in Aktion, während hier die energieärmere Lösung desselben entsteht. bei Anwesenheit oxydierbarer Stoffe, namentlich der organischen, der d Chlor aus dem Wasser freigemachte Sauerstoff im status nascens sehr ener wirkt (S. 70), so erklärt sich hieraus die Giftigkeit des Chlors, sowie desinfizierende und bleichende Kraft.

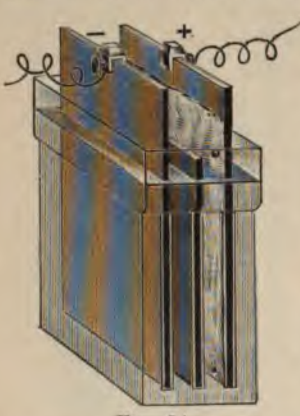


Fig. 94.
Elektrisches Bleichverfahren.

Als Bleichmittel findet das Chlor eine wichtige Anwendung. Doch dürfen bei der tigkeit seiner Wirkung nur Körper pflanzli Ursprungs, namentlich Leinen, Baumwolle, und Papierstoff, der Chlorbleiche unterw werden. Im Zylinder L (Fig. 90) ist ein Kattunlappen aufgehängt. Nur wenn letzt oder auch das Chlor feucht ist, verschwindet Farbstoff. Ebenso wird die mit Tinte geschrie Schrift gebleicht, während Bleistiftaufzeichnu und die aus Rufs bestehende Druckerschw dem Chlor widerstehen, da das Chlor auf Kohlenstoff ohne Wirkung ist. Zur Chlorbl in der Praxis dient jetzt vielfach das in S bomben verflüssigte, elektrolytisch gewonnene C Auch werden zum Bleichen direkt elektrolyt Bäder verwendet. Die Zelle Fig. 94 enthält eine 10prozentige Koch lösung und zwei plattenförmige Kohleelektroden, von denen die Anode rotem Kattun überzogen ist. Wirkt der galvanische Strom einer Batterie 5 Akkumulatoren 10 Minuten auf den Elektrolyten ein, so ist das Zeug weifs geworden.

In nicht unbeträchtlichen Mengen sind auch noch die früher allge gebräuchlichen Bleichsalze, von denen im folgenden § die Rede ist Anwendung.

Aufgaben:

65. Wieviel *l* Chlor im Normalzustand kann man aus 150 g Kochsalz darst

66. Wieviel *l* Chlor im Normalzustand kann man mit 100 g 80 prozentigem B stein herstellen, und wieviel g einer 35 prozentigen Salzsäure sind nötig?

67. Ein Gasometer von 40 cm Durchmesser und 60 cm Höhe soll mit Chlo 20° und Normaldruck gefüllt werden. Wieviel Kochsalz, 90 prozentiger Brau und 92 prozentige Schwefelsäure sind nötig?

§ 21.

Die Oxyde und die Sauerstoffsäuren des Chlors.

Gießt man in die Natronlauge des Zylinders F (Fig. 90), in welcher das zum Experimentieren nicht verwendete Chlor zur Absorption gelangte, eine Farbstofflösung oder taucht gefärbtes Zeug ein, so verschwinden die Farben langsam, schneller beim Zusatz einer Säure. Daher wird diese unter dem Namen Eau de Labarraque bekannte Bleichflüssigkeit zur Beseitigung von Tinten- oder Farbstoffflecken aus Wäsche benutzt. Würde man jene Natronlauge, nachdem sie mit Chlor gesättigt war, mit sehr verdünnter Säure, z. B. Salpetersäure, versetzen und das Gemisch durch gelindes Erwärmen destillieren, so würde sich als Destillat eine Lösung der unterchlorigen Säure HClO ergeben. Das Natriumsalz dieser Säure, das Natriumhypochlorit NaClO ist der beim Bleichprozeß wirksame Bestandteil der Flüssigkeit des Zylinders F (Fig. 90). Dasselbe bildet sich nach der Gleichung:

$$2\,NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O.$$

Unter dem Einfluß des Kohlendioxyds CO_2 der Luft wird aus dem Natriumhypochlorit langsam Chlor entbunden nach der Gleichung:

$$4\,NaClO + 2\,CO_2 = 2\,Na_2CO_3 + 2\,Cl_2 + O_2.$$

Daher riecht jene Bleichflüssigkeit nach Chlor, und daher bleicht sie auch. Schneller wird das Chlor durch Schwefelsäure ausgetrieben, welche aus dem Natriumhypochlorit die unterchlorige Säure und aus dem Natriumchlorid Chlorwasserstoff entstehen läßt:

$$\begin{cases} NaClO + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HClO \\ NaCl + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HCl, \end{cases}$$

und nun setzen sich die beiden Säuren um nach der Gleichung

$$HClO + HCl = H_2O + Cl_2.$$

Demnach ist die mit Chlor gesättigte Natronlauge gleichsam der Träger großer Mengen Chlor, welche je nach Bedarf daraus leicht entbunden werden können.

Ähnlich wie auf die Natronlauge wirkt das Chlor auf den gelöschten Kalk $Ca(OH)_2$ ein, und da dieser billiger ist als jene und ein festes Pulver darstellt, so ist er als Chlortransportmittel geeigneter. Man nennt das in chemischen Fabriken in großen Mengen gewonnene Produkt der Einwirkung von Chlor auf gelöschten Kalk Chlorkalk, im gewöhnlichen Leben auch „Chlor". Um ihn als Desinfektionsmittel zu gebrauchen, übergießt man ihn auf einem Teller mit Essig. Für Bleichzwecke, namentlich zum Bleichen der Wäsche, ist es ratsam, aus dem Chlorkalk erst einen wäßrigen Auszug herzustellen, in welchem Calciumhypochlorit und Calciumchlorid, deren Formeln wegen der Zweiwertigkeit des Calciumatoms $Ca(ClO)_2$ bezw. $CaCl_2$ sind, gelöst sind. Der Zusatz einer Säure zu diesem Bleichbad wirkt ähnlich, wie obige Gleichungen angeben. Aus 1 kg Chlorkalk kann man 113 *l* Chlor erhalten.

Die Eau de Labarraque genannte Bleichflüssigkeit verliert mit der Zeit sowohl ihren Geruch wie ihr Bleichvermögen und entwickelt auch mit Säuren

kein Chlor mehr. So gleich hat sich das Natriumhypochlorit verändert. Schneller erfolgt diese Veränderung in der Hitze, und zwar entsteht nach der Gleichung:

$$3\,NaClO = NaClO_3 + 2\,NaCl$$

das Natriumchlorat $NaClO_3$, das Natriumsalz der Chlorsäure $HClO_3$. Direkt erhält man dieses Salz, indem man Chlor in heiße Natronlauge einleitet:

$$6\,NaOH + 3\,Cl_2 = NaClO_3 + 5\,NaCl + 3\,H_2O.$$

Mehr im Gebrauch als das Natriumchlorat ist das Kaliumchlorat $KClO_3$, weil es leichter krystallisiert und daher reiner dargestellt werden kann (indem Chlor in heiße, 30 % Kaliumhydroxyd KOH enthaltende Kalilauge eingeleitet wird).

Während die Hypochlorite als Träger großer Chlormengen von Bedeutung sind, liegt die Wichtigkeit der Chlorate in ihrem reichlichen Gehalt an Sauerstoff, den sie leicht abgeben. Das Kaliumchlorat schmilzt bei 334° und entwickelt bereits bei 352° Sauerstoff nach der Gleichung:

$$2\,KClO_3 = KClO_4 + KCl + O_2.$$

Das Salz von der Formel $KClO_4$ ist das Kaliumsalz der Überchlorsäure und heißt Kaliumperchlorat. Bei 400° verliert es allen Sauerstoff:

$$KClO_4 = KCl + 2\,O_2.$$

Bei Gegenwart brennbarer, fester Körper kann die Sauerstoffabgabe aus dem Kaliumchlorat bereits infolge eines Stoßes bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden. Nur wenige Krystalle Kaliumchlorat reibe man mit etwas Schwefel in einer Reibschale zusammen; es treten kräftige Detonationen ein (Knallbriefe). Gießt man gar eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf eine kleine Menge gepulvertes Kaliumchlorat, so erfolgt nach dem Verdunsten jenes Lösungsmittels eine fast betäubende Explosion. Nach diesen Versuchen kann man beurteilen, welcher Gefahr man sich aussetzt, wenn man beim Vermischen größerer Mengen des Kaliumchlorats mit brennbaren festen Stoffen die gehörige Vorsicht außer acht läßt. Solche explosionsartig entweder infolge eines Stoßes oder beim Anzünden abbrennenden Gemische werden in der Feuerwerkerei und Zündwarenfabrikation gebraucht. Ein Gemisch von Kaliumchlorat und Schwefelantimon ist die Füllmasse der Schlagröhren, mittels deren in der Artillerie die Geschosse der Kanonen abgefeuert werden.

Die Chlorsäure $HClO_3$ läßt sich in Gestalt verdünnter Lösungen darstellen, zersetzt sich aber sehr leicht, wenn man sie konzentriert. Übergießt man eine kleine Menge Kaliumchlorat mit konzentrierter Schwefelsäure, so findet folgender Vorgang statt:

$$3\,KClO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,KHSO_4 + HClO_4 + 2\,ClO_2 + H_2O.$$

Das hierbei entstehende grünliche Chlordioxydgas ClO_2 zersetzt sich schon bei gelindem Erwärmen unter Explosion in seine Bestandteile. Berührt man daher ein Gemisch gleicher Teile Kaliumchlorat und Zucker mit einem zuvor in Schwefelsäure getauchten Glasstab, so verbrennt der Zucker mit großer Geschwindigkeit. Dieses Gemisch diente als Zündsubstanz der Tunkhölzchen, welche in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts vor dem Aufkommen der Phosphorzündhölzchen im Gebrauch waren.

Wirkt das Chlordioxyd auf Natronlauge ein, so entsteht das Natriumchlorit, das Salz einer neuen Säure, der chlorigen Säure $HClO_2$:

$$2\,NaOH + 2\,ClO_2 = NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O.$$

Die Säuren des Chlors und ihre Salze heifsen demnach:

Chlorwasserstoffsäure	HCl, Chloride
unterchlorige Säure	$HClO$, Hypochlorite
chlorige Säure	$HClO_2$, Chlorite
Chlorsäure	$HClO_3$, Chlorate
Überchlorsäure	$HClO_4$, Perchlorate.

Um sich eine Vorstellung von dem Bau der Molekeln dieser Säuren und ihrer Salze zu machen, nimmt man an, dafs dem Chloratom eine verschiedene Valenz zukommt, nämlich:

$$H-\overset{I}{Cl},\quad H-O-\overset{I}{Cl},\quad H-O-\overset{III}{Cl}=O,\quad H-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{V}{Cl}}},\quad H-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{\overset{VII}{Cl}}}=O.$$

Die Neigung der meisten Sauerstoffverbindungen des Chlors, sich zu zersetzen, läfst erwarten, dafs der Zusammenhang der Atome in ihren Molekeln sehr locker ist. Diese Annahme ist bei allen endothermischen Verbindungen, zu denen jene Chlorverbindungen gehören, zu machen. Da der Energieinhalt der Molekeln der Sauerstoff enthaltenden Chlorsäuren viel gröfser ist als derjenige der Zersetzungsprodukte, so ist ihr Zerfall mit einer Entbindung grofser Wärmemengen verknüpft und geht daher unter der Erscheinung der Explosion von statten.

Aufgaben:

68. Wieviel *l* Chlor im Normalzustand kann man aus 2 kg Eau de Labarraque von einem Hypochloritgehalt von 18 % mittels Schwefelsäure frei machen?

69. Wieviel *l* Chlor im Normalzustand und wieviel kg Kaliumhydroxyd sind erforderlich, um 5 kg Kaliumchlorat zu gewinnen?

70. Eine salzartige Verbindung enthält 28,16 % Kalium und 25,63 % Chlor. Der Rest ist Sauerstoff. Durch welche Formel läfst sich die Zusammensetzung dieses Salzes ausdrücken?

§ 22.

Säure, Base, Salz.

Es war von verschiedenen Säuren die Rede, besonders von der Salzsäure HCl und Schwefelsäure H_2SO_4. Noch andere Säuren, wie die Essigsäure $C_2H_4O_2$ und die Klee- oder Oxalsäure $C_2H_2O_4$, sind allgemein bekannt. Viele Säuren sind flüssig, andere, wie die Oxalsäure, sind fest. Alle Säuren haben, wenn sie in Wasser gelöst sind, einen sauren Geschmack und führen den blauen Lackmusfarbstoff in den roten über. Alle Säuren enthalten Wasserstoff, welcher, wenn sie in Wasser gelöst sind, durch gewisse Metalle, wie Magnesium, Zink und Eisen, in Gasform ausgetrieben wird, gleichgiltig welches auch der Rest der Säuremolekel sein mag.

Säuren sind also Verbindungen des Wasserstoffs mit einem Säurerest. Der Säurerest ist entweder ein Nichtmetall (Cl) oder eine Sauerstoff enthaltende Gruppe von Elementen, welche, wenn es sich um Reaktionen wäfsriger Lösungen handelt, gleichwie ein Element, d. h. als solche unverändert, reagiert. Ist der Ersatz des Säurewasserstoffs durch ein Metall ein vollständiger, so bleibt nach dem Abdampfen des Wassers ein (normales) Salz zurück. Bei der Bezeichnung eines Salzes stellt man den Namen des Metalles voran und hängt ihm ein Wort an, welches den Säurerest bedeutet, z. B. Zinkchlorid, Zinksulfat.

Die Salze können auch entstehen, wenn die Säure auf das Oxyd des Metalls reagiert, und durch diesen Vorgang erhält man häufig die Salze solcher Metalle z. B. des Kupfers, welche den Säurewasserstoff verdünnter Säuren (von der Salpetersäure sei abgesehen) direkt nicht zu verdrängen imstande sind; jener Wasserstoff wird in diesen Fällen mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Wasser verbunden:

$$2\,HCl + CuO = CuCl_2 + H_2O.$$

Darauf beruht auch die Reinigung der Metalle von ihren Oxydschichten mittels geeigneter Säuren.

Einen gewissen Gegensatz zu den Säuren bilden die Basen. Es sind in früheren Paragraphen schon einige Basen namhaft gemacht, nämlich die der Metalle Kalium, Natrium und Calcium, und ihre Formeln sind KOH bezw. $NaOH$ und $Ca(OH)_2$. Hieraus ergibt sich, dafs eine Base aus einem Metallatom und soviel Hydroxylgruppen OH besteht, als das Metallatom Valenzen hat. Die in Wasser löslichen Basen, deren es nicht viele gibt, besitzen im gelösten Zustand einen laugenhaften Geschmack, bläuen den roten Lackmusfarbstoff und erzeugen mit Phenolphtaleïn, einer weifsen organischen Substanz, einen intensiv roten Farbstoff.

Wie aber wirken Säure und Base aufeinander? Zu einer kleinen Menge mit Lackmus geröteter Salzsäure füge man unter Umrühren nach und nach die Lösung der Natriumbase $NaOH$. Man erreicht dann einen Punkt, den Neutralisationspunkt, bei welchem der Lackmusfarbstoff weder rot noch blau, sondern violett ist. Sobald aber noch ein Tropfen Natronlauge hinzukommt, ist die Farbe der Flüssigkeit deutlich blau. Dieselben Erscheinungen, nur in umgekehrter Reihenfolge, zeigen sich, wenn man zur Natronlauge die Säure setzt. Beim Neutralisationspunkt schmeckt jene Flüssigkeit weder sauer noch laugenartig und vermag mit Zink keinen Wasserstoff mehr zu entwickeln. Daraus folgt, dafs dann weder Säurewasserstoff noch Basishydroxyle anwesend sind. Dampft man das Wasser der neutral reagierenden Flüssigkeit ab, so bleibt eine feste Masse zurück, welche mit Natriumchlorid $NaCl$ identisch ist. Es mufs sich also einerseits der Säurewasserstoff mit dem Basishydroxyl zu Wasser, anderseits der Säurerest mit dem Metall der Base zu einem Stoff vereinigt haben, der nichts anderes sein kann als ein Salz, und zwar in diesem Fall das Natriumsalz der Chlorwasserstoffsäure.

Wie also auch ein neutrales Salz entstehen mag, immer ist in seiner Molekel ein Metallatom und ein Säurerest enthalten.

Es leuchtet ein, daſs die Mengen von Säure und Base, welche ein neutrales oder normales Salz liefern und daher als **äquivalent** zu bezeichnen sind, so abgemessen sein müssen, daſs auf die Anzahl der Wasserstoffatome der Säure gleichviel Hydroxylgruppen der Base kommen; und demnach sind solche Neutralisationen folgendermaſsen auszudrücken:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O,$$
$$2\,HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2\,H_2O,$$
$$H_2SO_4 + 2\,NaOH = Na_2SO_4 + 2\,H_2O,$$
$$H_2C_2O_4 + 2\,NaOH = Na_2C_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Auf Grund dieser Erscheinungen nennt man die Säuren, deren Molekel ein, zwei oder mehr Atome durch Metall vertretbaren Wasserstoffs enthalten, **ein-, zwei-** oder **mehrbasisch**, und Basen mit einem, zwei oder mehreren Hydroxylen heiſsen **ein-, zwei-** oder **mehrsäurig**.

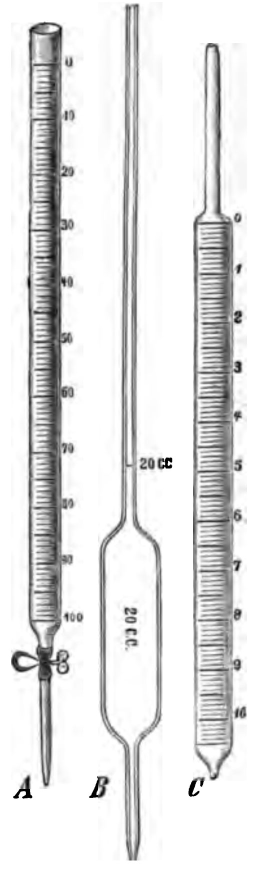


Fig. 95.
Bürette und Pipetten.

Die Richtigkeit jener Gleichungen läſst sich durch die Methode der **Maſsanalyse** bestätigen. Zu diesem Zwecke fertigt man sich von den löslichen Säuren und Basen **Normallösungen** an, d. h. solche, welche in einem Liter 1 g Säurewasserstoff bezw. 17,008 g Basishydroxyl enthalten. Am besten geht man hierbei aus von der krystallisierten und daher leicht wägbaren Oxalsäure $H_2C_2O_4 + 2\,H_2O$. Ihr Molekulargewicht ist 126,048, und da diese Säure zweibasisch ist, so wäge man von ihr 63,024 g ab, bringe die Masse in einen enghalsigen Literkolben, löse sie in Wasser und füge noch soviel Wasser hinzu, daſs der Meniskus die Marke des Kolbens erreicht. Nach dem Umschütteln sind also in je einem Kubikcentimeter der normalen Oxalsäurelösung (n. Oxalsäure) 0,063024 g krystallisierter Oxalsäure vorhanden. Die Normallösungen des Natriumhydroxyds, der Chlorwasserstoffsäure und der Schwefelsäure enthalten in je einem Liter 40,058 g Natriumhydroxyd bezw. 36,458 g Chlorwasserstoff und $\frac{98,016}{2} = 49,008$ g Schwefelsäure. Füllt man nun eine in Zehntelkubikcentimeter eingeteilte Quetschhahnbürette A (Fig. 95) mit einer Normalsäure und miſst mittels einer Vollpipette B oder einer graduierten Pipette C in ein Becherglas eine bestimmte Anzahl von Kubikcentimetern einer Normalbase ab, welcher man etwas blaue Lackmuslösung beimischt, so muſs man von der Normalsäure aus der Bürette genau ebensoviel Kubikcentimeter der Normalsäure hinzufügen, bis die Violettfärbung eintritt. Noch schärfer erkennt man den Neutralisationspunkt daran, daſs die mit Phenolphtaleïn gerötete Base entfärbt wird. Hat man 2 ccm der Säure im Überschuſs zugesetzt, so sind genau 2 ccm einer Normalbase erforderlich, um die Neutralisation wiederherzustellen.

Mittels der Methode der Maſsanalyse läſst sich auch der Prozentgehalt einer in Wasser gelösten Säure oder Base ermitteln. Um diesen Wert z. B. für eine Natronlauge zu bestimmen, wäge man etwa 5 g derselben in ein Becherglas ab und setze eine Spur Phenolphtaleïn hinzu. Bis zum Verschwinden der roten Farbe seien aus der Bürette 42,5 ccm einer Normalsäure zu entnehmen. Demnach sind in 5 g der zu prüfenden Natronlauge soviel g Natriumhydroxyd enthalten, als von diesem Stoff in 42,5 ccm der Normalnatronlauge vorhanden sind, nämlich $0,040058 \cdot 42,5 = 1,70247$ g. Die zu prüfende Natronlauge ist also nach der Proportion

$$5 : 1,70247 = 100 : x$$

$x = 34,05$ prozentig. — Erfordern ferner 20 ccm einer zu prüfenden Schwefelsäure bis zur Neutralisation 35,8 ccm Normalnatronlauge, so enthält jene Menge verdünnter Schwefelsäure $0,049008 \cdot 35,8 = 1,7525$ g reine Schwefelsäure, also sind in einem Liter der Säure 87,625 g reine Schwefelsäure.

Oft ist der Wasserstoff einer mehrbasischen Säure nur zum Teil durch Metalle ersetzt; das Salz heiſst dann **ein saures Salz** z. B. das saure Natriumsulfat $NaHSO_4$. Anderseits kann der Fall vorkommen, daſs ein Überschuſs von Base an der Bildung des Salzes teilnimmt, also Hydroxylgruppen in die Salzmolekel übergehen. Dann heiſst **das Salz basisch**, z. B. $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, die Patina kupferhaltiger Legierungen, die man sich aus $CuCO_3$ Kupferkarbonat und $Cu(OH)_2$ Kupferbase entstanden denken kann. Die Annahme, daſs die Lösungen der sauren Salze auch **sauer**, die der basischen auch **basisch** gegen Lackmusfarbstoff reagieren müſsten, trifft nicht immer zu; vielmehr sind diese Reaktionen von der Natur der Säure oder Base abhängig.

Aufgaben:

71. Wieviel g Phosphorsäure H_3PO_4 enthält die Normalsäure pro Liter?

72. Wieviel g Ätzbaryt $Ba(OH)_2 + 8H_2O$ sind in 1 l Normallösung?

73. Um 12 g einer Salzsäure zu neutralisieren, sind 46,8 ccm Normalnatronlauge erforderlich. Wieviel Prozent Chlorwasserstoff enthält die Säure?

74. Wieviel ccm Normalnatronlauge würden angewendet werden, um 10 g einer 15prozentigen Salzsäure zu neutralisieren?

75. Wieviel g Schwefelsäure sind in 1 l einer verdünnten Schwefelsäure enthalten, wenn auf 8 ccm der letzteren 6,5 ccm Normalnatronlauge zur Neutralisation verbraucht werden?

§ 23.

Die Reaktionen der Säuren, Basen und Salze.

Es ist bereits betont, daſs der Wasserstoff der Säuren nur dann durch Metalle ersetzt werden kann und nur dann beim Neutralisationsvorgang mit den Basishydroxylen Wassermolekeln bildet, wenn **die Säuren mit Wasser verdünnt sind.** Dem Wasserstoff des 100prozentigen Chlorwasserstoffs in der durch Druck verflüssigten Gestalt, dem Wasserstoff der 100prozentigen Schwefelsäure kommen jene Merkmale nicht zu. Ferner sind die Metalle [1]) ohne

1) Der in Chloroform gelöste Chlorwasserstoff reagiert auf Eisenfeilicht nicht. Eine Wasserstoffentwicklung tritt aber ein, wenn man jene Lösung mit Wasser ausschüttelt und die wäſsrige Lösung auf Eisenfeilicht wirken läſst.

irkung auf solchen Chlorwasserstoff, welcher in einer anderen Flüssigkeit als asser, z. B. in Chloroform, gelöst ist. Ebensowenig verdrängen sie den Vasserstoff des Terpentinöls $C_{10}H_{16}$ oder gewisse Wasserstoffatome, welche ufser dem eigentlichen Säurewasserstoff in der Molekel organischer Säuren orkommen, z. B. in der Essigsäure $C_2H_4O_2$, in welcher nur e i n vertretbares Wasserstoffatom vorhanden ist [$HC_2H_3O_2$, $NaC_2H_3O_2$, $Mg(C_2H_3O_2)_2$]. Mithin ist der Säurewasserstoff e i n W a s s e r s t o f f v o n b e s o n d e r e m Z u s t a n d, und da die Absorption des Chlorwasserstoffs durch Wasser, sowie die Verdünnung der 100 prozentigen Schwefelsäure mit grofsen Wärmeänderungen verknüpft ist, so ist jener besondere Zustand des Wasserstoffs nicht so überraschend.

Auch für die Metalle der Salzlösungen, sowie für die Säurereste sind eigenartige Zustände anzunehmen. Taucht man ein Zinkblech in die Lösung des Kupfersulfats, so geht Zink in Lösung, während sich das Kupfer metallisch abscheidet (S. 37). Ganz anders aber würde der Vorgang beim Erhitzen eines Gemenges von Zinkstaub und pulvrisiertem Kupfersulfat verlaufen.

Man versetze eine Natriumchloridlösung mit einer Lösung von Silbernitrat $AgNO_3$, dem Silbersalz der Salpetersäure HNO_3. Es entsteht ein weifser Niederschlag, der die Eigenschaft hat, sich in Ammoniak zu lösen und sich aus dieser Lösung auf Zusatz eines Überschusses von Salpetersäure wieder auszuscheiden. Filtriert man ihn ab und dampft das Filtrat ein, so ergibt sich eine Salzmasse, welche Natriumnitrat $NaNO_3$ ist. Da also der Säurerest NO_3, wie überhaupt die Säurereste in wässrigen Lösungen, bei Reaktionen als G a n z e s bestehen bleibt, so kann jener in Wasser unlösliche Niederschlag nur Silberchlorid sein, also heifst die Gleichung:

$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3.$$

Derselbe Niederschlag von Silberchlorid fällt aber auch aus, wenn statt der Natriumchloridlösung die Lösungen von Kaliumchlorid, Calciumchlorid, Zinkchlorid oder irgend einem anderen löslichen Chlorid mit Silbernitratlösung reagieren; z. B.

$$CaCl_2 + 2\,AgNO_3 = 2\,AgCl + Ca(NO_3)_2.$$

Immer findet der Austausch des Metalles des Chlorides gegen das Silber des Silbernitrats in entsprechender Weise statt, so dafs das Silbernitrat das Erkennungsmittel oder das R e a g e n s auf das Chlor der Chloride ist, und der Chlorgehalt der letzteren auch mafsanalytisch mittels einer normalen Silbernitratlösung bestimmt werden kann. Dagegen ergibt eine Lösung des Kalium- oder Natriumchlorats mit Silbernitratlösung kein Silberchlorid, überhaupt keinen Niederschlag. Folglich befinden sich die Chloratome in den Lösungen der Chloride und Chlorate in verschiedenen Zuständen, steht doch auch in den letzteren ein Chloratom mit drei Sauerstoffatomen in innigerem Zusammenhang.

Ähnliche Erscheinungen weisen die Sulfid- und Sulfatlösungen auf. Alle löslichen Sulfide geben mit Silbernitratlösung einen schwarzen Niederschlag von Silbersulfid:

$$Na_2S + 2\,AgNO_3 = Ag_2S + 2\,NaNO_3,$$

während aus den Sulfaten weifses (allerdings etwas lösliches) Silbersulfat Ag_2SO_4 fällt:

$$Na_2SO_4 + 2\,AgNO_3 = Ag_2SO_4 + 2\,NaNO_3.$$

Schliefslich ist noch hervorzuheben, dafs sich auch die Hydroxylgruppen der Basen in den Reaktionsprodukten als solche wiederfinden. Wird eine Kupfernitratlösung mit der Lösung einer Base, sei es mit der des Kaliums, Natriums oder Calciums, versetzt, so fällt die in Wasser nicht lösliche Kupferbase aus:

$$Cu(NO_3)_2 + 2\,KOH = Cu(OH)_2 + 2\,KNO_3.$$

Das Gemeinsame aller dieser Reaktionen, in denen Säuren, Basen oder Salze mitwirken, gibt sich dadurch kund, dafs beiderlei Bestandteile, welche jene drei Gruppen von Stoffen kennzeichnen, unabhängig von einander reagieren.

Recht deutlich tritt dies auch bei den Energieänderungen folgender Vorgänge hervor.

Fig. 96.
Wärmeentwicklung infolge der Neutralisation einer Base durch eine Säure.

Bei der Neutralisation gelöster Säuren und Basen entwickelt sich Wärme. Über die Schale A (Fig. 96), in welcher sich einige angefeuchtete Stücke Natriumhydroxyd befinden, setze man die Glocke B. Der sie verschliefsende Stopfen trägt den mit etwa 80 prozentiger Schwefelsäure gefüllten Hahntrichter C und die beiderseits offene Glasröhre D. Läfst man aus C tropfenweise die Säure in A fallen, so tritt sehr bald eine lebhafte Entwicklung von Wasserdampf ein, welcher schliefslich aus D entweicht. Sind Säure und Base verdünnter, so ist die durch entsprechende Mengen der Säure und Base freiwerdende Neutralisationswärme dieselbe, nur kann die Temperatur wegen der Anwesenheit der grofsen Wassermengen nicht bis zur Dampfbildung steigen. Immerhin ist die Temperaturerhöhung im Thermoskop noch gut nachweisbar, wenn man in den Rezipienten zu je 12 ccm der normalen Säure 12 ccm der normalen Base fliefsen läfst. Von besonderer Wichtigkeit aber ist es, dafs die im Rezipienten freiwerdenden Wärmemengen von der Natur der verdünnten Säure und Base unabhängig sind, wenn nur die Konzentrationen äquivalent sind, und die entstehenden Salze in Lösung bleiben. Daraus folgt, dafs die Neutralisationswärme nur der Bildung des Wassers aus dem Säurewasserstoff und dem Basishydroxyl zuzuschreiben ist. Diese Wärme beträgt für je 1 g Säurewasserstoff 13680 cal. Die Energiegleichung lautet

$$H + OH = H_2O + 13\,680 \text{ cal.}$$

Da die Neutralisationswärme weit verschieden ist von der Verbrennungswärme des Wasserstoffs, so ist der besondere Zustand der Faktoren durch ihren Energieinhalt begründet.

Bringt man ferner in die beiden Rezipienten des Thermoskops je 20 ccm der Normallösungen von Kupferchlorid und Kupfersulfat und fällt das Kupfer

durch je 0,2 g dünne Zinkdrehspäne aus, so erweisen sich die freiwerdenden Wärmemengen als gleich, sind also unabhängig von den Säureresten beider Kupfersalze.

Die Ergebnisse dieses § führen zu der Annahme, dafs die beiden Teile einer Säure, einer Base und eines Salzes, wenn diese sich in wäfsriger Lösung befinden, gar nicht mehr zu Molekeln verbunden, sondern voneinander getrennt, dissoziiert sind und selbständig ihrer Natur gemäfs reagieren (Dissoziationstheorie).

§ 24.

Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Ionen.

Geht ein galvanischer Strom durch einen Leiter der Elektrizität, so hat man zwischen drei Gröfsen zu unterscheiden, 1. der nach Volt gemessenen Spannung, welche an den Enden des Leiters herrscht und den Strom durch den Leiter treibt, 2. dem nach Ohm zu messenden Widerstand, welchen der Leiter je nach seiner substantiellen Natur der Spannung entgegensetzt, und 3. der nach Ampère gemessenen Stromstärke, d. h. der Strommenge, welche den Leiter pro Sekunde durchfliefst. Die Beziehungen dieser drei Gröfsen zu einander sind durch das Ohmsche Gesetz bestimmt:

$$\text{Stromstärke} = \frac{\text{Spannung}}{\text{Widerstand}}.$$

Demnach ist ein Volt diejenige Spannung, welche die Einheit der Strommenge, die man Coulomb nennt, in einer Sekunde durch den Widerstand eines Ohm treibt. Den Widerstand eines Ohm leistet z. B. ein 57,4 m langer Kupferdraht vom Querschnitt eines Quadratmillimeters. Gehen durch einen Leiter während der Zeitdauer von 120 Sekunden 300 Coulomb hindurch, so ist die Stromstärke 300 : 120 = 2,5 Ampère.

Das Verständnis dieser Gröfsen wird erleichtert, wenn man das Strömen der Elektrizität mit dem des Wassers vergleicht. Die Spannung würde dann der Fallhöhe, der Widerstand dem reziproken Wert der Breite des fallenden Wassers, und die Stromstärke dem pro Sekunde fallenden Quantum Wasser entsprechen. Sowie ferner die Arbeitsfähigkeit des pro Sekunde fallenden Wassers gleich ist dem Produkt aus der Fallhöhe und dem pro Sekunde fallenden Wasserquantum, so ist die Stromarbeit pro Sekunde gleich dem Produkt der Spannung und der Stromstärke. Der Vergleich ist aber insofern mangelhaft, als er nur das Strömen der einen, etwa der positiven, Elektrizität veranschaulicht, dagegen das Strömen der anderen Elektrizität aufser acht läfst.

In den Leitern erster Ordnung, nämlich den Metallen und einigen anderen Stoffen, geht die Stromarbeit in Wärme über. In den Leitern zweiter Ordnung, den Elektrolyten, setzt sich die Stromenergie nur zum Teil in Wärme um, der andere Teil bewirkt chemische Verwandlungen, kommt also in Form von chemischer Energie zur Ruhe. Die Elektrolyte aber sind stets Säuren, Basen oder Salze, sei es in geschmolzener Form, sei es in Gestalt der wäfsrigen Lösung. Von letzterer ist hier meistens die Rede. Alle Stoffe,

welche, wie Zucker, Paraffin, Alkohol etc., keiner dieser drei Grupp hören, sind Nichtleiter.



Fig. 97. Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen.

Werden die Pole einer galvanischen Stromquell Elektroden einer elektrolytischen Zelle angelegt, so k die nämlichen beiden Teile des elekt schen Stoffes, welche bei chemische gängen reagieren, zur Wirksamkeit, der Wasserstoff und die Metalle mit dem Stro der Kathode, die Hydroxyle und Säurereste geg Strom nach der Anode wandern. Daher we beiden Teile Ionen genannt, und zwar jene die Ka diese die Anionen.

Dafs überhaupt die Ionen in der Lösung unter flufs der an den Elektroden erzeugten Spannung w beweist der Versuch (Fig. 97). In den Schenkeln des R befindet sich von m bis n eine dünne Lösung von Kal KNO_3, und unter diese ist mittels des Trichterrohres t Hahnes h eine Lösung von Kaliumpermanganat KMn(Anionen violett gefärbt sind, geschichtet. Beim Durch Stromes sieht man das Niveau der violetten Flüssigkeit denschenkel steigen, im Kathodenschenkel fallen.

Der Transport der Ionen nach entgegengesetzt tung verursacht den einen Teil des Verbrauchs an energie, welcher infolge der Reibung der Ionen an lekeln des Lösungswassers in Wärme übergeht. schwindigkeit, mit welcher ein Ion durch das transportiert wird, ist, abgesehen von der an den El erregten Spannung, erfahrungsgemäfs nur durc chemische Natur bedingt und ganz unab von der des andern Ions. Auch diese Tatsache zwi die Erscheinungen der chemischen Reaktionen, zu nahme, dafs die Molekeln der Leiter z Ordnung, indem sie sich in Wasser lö ihre Ionen zerfallen, ohne hierzu der besond fuhr elektrischer Energie zu bedürfen.

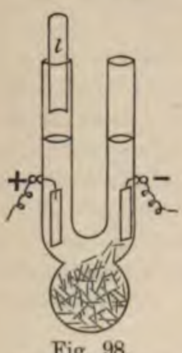


Fig. 98. Elektrolyse des Zinkchlorids.

Der zweite Teil der vom elektrischen Strom z den Arbeit besteht darin, dafs er die Ionen an d troden frei macht, d. h. in denjenigen Zustand und mit demjenigen Energieinhalt ausstattet, de zukommt, wenn sie frei sind. So werden bei d trolyse der Salzsäure Wasserstoff und Chlor mit d eigentümlichen Qualitäten entbunden. Aus konze Lösungen von Zinkchlorid, welches beim Verbrenn Messingspirale in Chlor (S. 78) synthetisch entsteht, der elektrische Strom, wie Fig. 98 zeigt, an der Kathode zierliche, n glänzende Zinkkrystalle und an der Anode Chlor ab, welches das I papier l bleicht. — Falls aber die Ionen im freien Zustand nicht e können, z. B. SO_4, hat der Strom eine entsprechende andere Arbeit zu

Die Beziehungen, in welchen die Gewichtsmengen der abgeschiedenen zu der Strommenge stehen, welche die elektrolytische Zelle passiert, lassen durch folgenden Versuch erkennen. I und II (Fig. 99) sind die schon bebenen Apparate für die Elektrolyse der Salzsäure und des angesäuerten

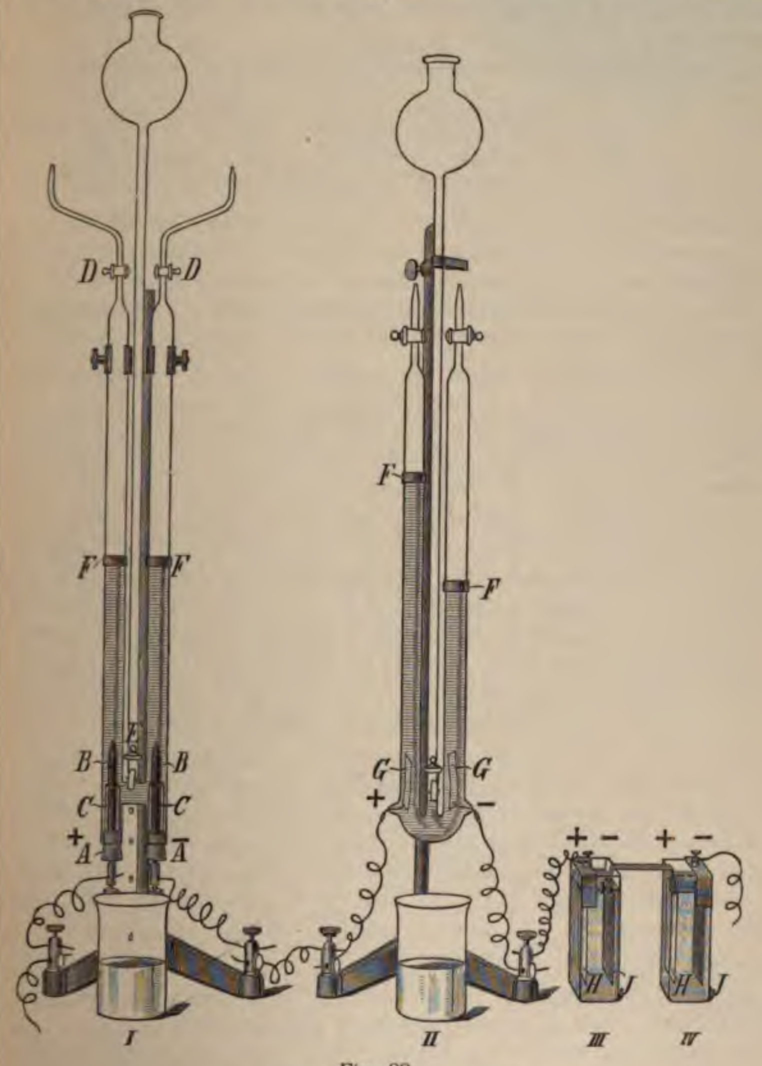


Fig. 99.
Demonstration des Faradayschen Gesetzes.

ers. III und IV sind Tröge mit je einer Anode H und einer Kathode J. Man sich noch zwei solcher Tröge angeschlossen und alle sechs elektrolytische hintereinander in den Kreis einer Batterie von 10 Akkumulatoren chaltet. Die Tröge enthalten der Reihe nach die Lösungen eines Silber-

salzes [1]), des Kupferchlorürs CuCl, des Kupfersulfats $CuSO_4$ und des Zinnchlorids $SnCl_4$. Unter obigen Umständen wird jede der sechs Zellen von der gleichen Strommenge durchflossen wie die andern. Nach etwa 30 Minuten wird der Strom unterbrochen. Die Gewichtsmengen der dann abgeschiedenen Kationen ersieht man aus der zweiten Horizontalreihe der Tabelle VI.

Tabelle VI.

Elektrolyt:	1. Salzsäure HCl	2. Angesäuertes Wasser H_2O	3. Silberlösung	4. Kupferchlorür CuCl	5. Kupfersulfat $CuSO_4$	6. Zinnchlorid $SnCl_4$
Kationenmengen in mg	6,002	6,002	650	380	190	170
Auf 1,008 mg Wasserstoff kommen:	1,00	1,00	108,00	63,60	31,80	29,30
Atomgewichte der Kationen.	1,008	1,008	107,93	63,60	63,60	118,50

Die Zahlen für die durch den nämlichen Strom abgeschiedenen Mengen der Kationen ergeben, wenn sie auf 1,008 g Wasserstoff bezogen werden, diejenigen Mengen der Metalle, welche einer einzelnen Valenz ihrer Grammatommenge entsprechen (Faradaysches Gesetz, dritte Horizontalreihe), denn in den Lösungen 3 und 4 sind die Silber- bezw. Kupferatome einwertig, in 5 sind die Kupferatome zweiwertig, und in 6 sind die Zinnatome vierwertig. Dasselbe Gesetz gilt auch für die Anionen, wenn sie, wie das Chlor, als solche abscheidbar sind. Die Strommenge, welche eine Zelle durchfließen muß, wenn eine Grammvalenzmenge der Ionen frei gemacht werden soll, beträgt 96 500 Coulomb oder Ampère-Sekunden oder auch 96 500 : 3600 = 26,5 Ampère-Stunden. Durch den Strom einer Amp.-Sek. oder durch die Strommenge eines Coulomb werden mithin 107,9 : 96 500 = 0,001118 g oder 1,118 mg Silber gefällt. Um die Stärke eines Stromes nach Ampères zu messen, kann man in den Strom eine Zelle einschalten, in welcher die an der Kathode in einer gewissen Zahl t von Sekunden abgeschiedene Anzahl Gramme Silber oder Kupfer bestimmt wird, und dividiert letztere Zahl durch das Produkt 0,001118 · t, falls eine Silberlösung, oder durch das Produkt 0,000 329 · t, falls eine Kupfersulfatlösung benutzt wurde. Solch ein Strommeßapparat heißt ein Silber- bezw. Kupfervoltameter. Auch kann die Strommenge, die pro Sekunde den Strom durchfließt, aus dem Knallgasvolumen eines Knallgasvoltameters ermittelt werden.

Die Tatsachen, welche das Faradaysche Gesetz ausdrückt, werden durch die Annahme erklärt, daß jedes Ion pro Wertigkeitseinheit die gleiche Menge Elektrizität mit sich trägt, und zwar ein Kation positive, ein Anion negative Elektrizität. Dabei bleibt die elektrolytische Lösung an sich elektrisch neutral, denn die Kationen haben immer dieselbe Anzahl der Wertigkeiten als die zugehörigen Anionen. Ein gegenseitiger Ausgleich der Ladungen beiderlei Ionen

1) Am geeignetsten ist Kaliumsilbercyanid.

nerhalb der Lösung wird vermieden durch die als Isoliermittel wirkenden 'assermolekeln, deren Zahl in verdünnten Lösungen aufserordentlich viel gröfser t als die der Ionen. Soll nun die den Elektroden einer elektrolytischen Zelle zu-führte Stromenergie die Ionen frei machen, so mufs sie ihnen die elektrischen La-ngen entziehen, und zwar den Kationen, indem sie ihnen die entsprechende Menge egativer Elektrizität, den Anionen, indem sie diesen die gleiche Menge positiver lektrizität zuführt. Diese Elektrizitätsmengen aber müssen mit einer gewissen pannung durch die elektrolytische Zelle getrieben werden, weil die Ionen ihre lektrischen Ladungen mit einer Zähigkeit festzuhalten bestrebt sind, welche von hrer chemischen Natur abhängt und *Haftintensität* genannt wird. Also nufs die Spannung des elektrolysierenden Stromes an den Elektroden gröfser als lie Summe der Haftintensitäten beider Ionen sein, wenn überhaupt der Strom den Elektrolyten passieren soll. Geht die Spannung über dieses Minimalmafs hinaus, so nimmt die Stromstärke oder die Strommenge pro Sekunde nach dem Ohmschen Gesetz entsprechend der Überspannung und dem Widerstand zu. Nur ist hierbei die Voraussetzung zu machen, dafs sich der Stoff der Elektroden an den elektrolyti-schen Vorgängen nicht beteiligt, sondern, wie Kohle und Platin, indifferent bleibt.

Diese Annahmen werden unter dem Namen *der Theorie der elektrolytischen Dissoziation der Ionen* zusammengefafst. Sie bildet die Grundlage der *Elektrochemie*. Aber sie hat auch das Verständnis aller derjenigen chemischen Reaktionen erleichtert, an denen Elektrolyte Anteil nehmen. Sind die Ionen die Träger elektrischer Ladungen, die ihnen mit einer gewissen Festigkeit anhaften, so hat eben ihr Energieinhalt und somit auch ihre Qualität und Reaktionsfähigkeit einen bestimmten Grad. Um die Ionen in den Reaktionsgleichungen zu kennzeichnen, versieht man ihre Symbole bezw. Formeln mit soviel Punkten oder Strichen, als ihnen positive oder negative elektrische Ladungen zukommen. Beispiele für solche Gleichungen sind:

1. $Zn + H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = Zn^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + H_2$,
2. $Zn + Cu^{\cdot\cdot}Cl_2'' = Zn^{\cdot\cdot}Cl_2'' + Cu$
3. $2\,H_2O + 2\,Cl_2 = 4\,H^{\cdot}Cl' + O_2$.
4. $2\,H^{\cdot}Cl' + CuO = Cu^{\cdot\cdot}Cl_2'' + H_2O$.
5. $K^{\cdot}Cl' + Ag^{\cdot}(NO_3)' = AgCl + K^{\cdot}(NO_3)'$.
6. $Cu^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + Ba^{\cdot\cdot}Cl_2'' = BaSO_4 + Cu^{\cdot\cdot}Cl_2''$.
7. $K^{\cdot}(ClO_3)' + Ag^{\cdot}(NO_3)' = K^{\cdot}(NO_3)' + Ag^{\cdot}(ClO_3)'$.
8. $H^{\cdot} + OH' = H_2O$.
9. $MnO_2 + 4\,H^{\cdot}Cl' = Mn^{\cdot\cdot}Cl_2'' + 2\,H_2O + Cl_2$.

Daraus erkennt man, dafs alle Stoffe, welche in Ionenform auftreten, in Lösung sind (7), und dafs diejenigen Stoffe, die nicht mit dem Abzeichen der Ionen ausgestattet sind, entweder gasförmig (1, 3 und 9) oder fest (5 und 6) sind. Vom Lösungswasser ist hierbei abzusehen.

Aufgaben:

76. Bei wieviel Amp.-St. werden 50 kg Kupfer aus einer Kupfersulfatlösung abgeschieden?

77. Wieviel Amp.-Min. sind erforderlich, um aus einer Zinnchlorürlösung ($SnCl_2$) 2 g Zinn abzuscheiden?

78. Ein Strom von 1,5 Amp. geht 2 Stunden 30 Minuten durch eine Kupferchlorürlösung. Wieviel g Kupfer werden gefällt?

79. Ein Strom von 0,5 Amp. geht 5 Stunden 25 Minuten durch eine Lösung von Nickelsulfat ($NiSO_4 + 7 H_2O$). Wieviel g Nickel werden an der Kathode niedergeschlagen, und wieviel g Nickelsalz werden verbraucht?

80. Wieviel *l* Chlor im Normalzustand werden durch 1 Amp.-St. entwickelt?

81. Wieviel Amp.-St. sind nötig, um 1 cbm elektrolytischen Wasserstoff im Normalzustand zu erhalten, und wieviel g Kupfer werden gleichzeitig in einer Zelle gefällt, welche hinter dem Säurezersetzungsapparat eingeschaltet ist?

82. Bei welcher Stromstärke wurde verdünnte Schwefelsäure elektrolysiert, wenn in 2 Minuten 23,6 ccm Wasserstoff von 18° (Dampfspannung des Wassers 15,4 mm) und 752 mm Barometerstand entwickelt wurden?

§ 25.

Das Brom, Bromium, Br = 79,96.

Das Brom, ein flüssiges Element, ist in chemischer Beziehung dem Chlor sehr ähnlich. Es kommt in der Natur nur in Form von Bromiden vor, und zwar meist solchen, die in Wasser löslich sind. Sie sind beständige Begleiter der Chloride, treten aber gegen diese der Menge nach sehr zurück. Daher finden sie sich in den Solquellen, verhältnismäfsig reichlich in denen von Kreuznach und Kissingen. Das meiste Brom, durchschnittlich 500 t jährlich, wird in Stafsfurt gewonnen. Hier verarbeitet man den Carnallit $KMgCl_3 + 6 H_2O$, das wichtigste der auf dem Steinsalzlager liegenden Abraumsalze, auf Kaliumchlorid, wobei die Laugen des leicht löslichen Magnesiumchlorids mit etwa $^1/_3$ % Magnesiumbromid $MgBr_2$ zurückbleiben. Diese Laugen sind das Ausgangsmaterial für die Bromgewinnung.

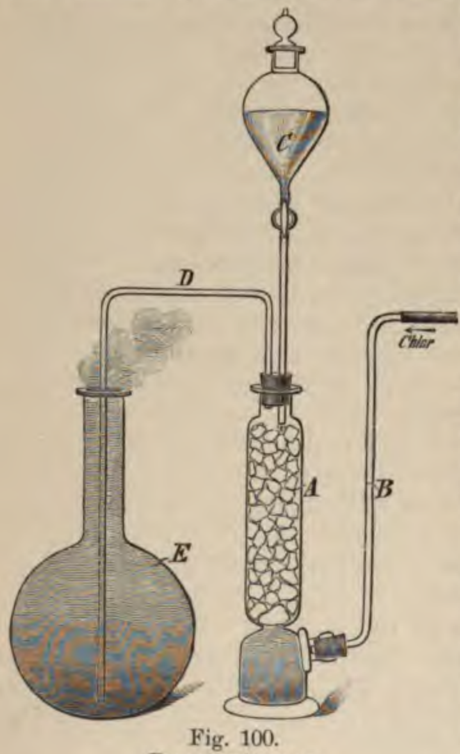


Fig. 100.
Bromgewinnung.

In Fig. 100 ist A ein mit Bimssteinstücken gefüllter Turm, in welchen man unten durch B Chlor einleitet, während aus dem Hahntrichter C eine Bromidlösung abwärts tröpfelt. Es entstehen die rotbraunen, schweren Dämpfe des Broms. Sie werden durch D in den Kolben E geführt, wo sie sich zu fast schwarzen Tropfen verdichten. Der Vorgang findet nach der Gleichung statt:

$$Mg^{\cdot\cdot}Br_2'' + Cl_2 = Mg^{\cdot\cdot}Cl_2'' + Br_2.$$

Man ersieht daraus, dafs das Chlor, welches das Brom verdrängt, chemisch aktiver ist als dieses, mit anderen Worten, ein höheres Ionisierungsbestreben besitzt als das Brom, dessen Ionen ihre negativen elektrischen Ladungen

n das Chlor abgeben. Diesem Versuch entspricht die Bromgewinnung im rofsen.

Das Brom ist das einzige Nichtmetall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Aber es zeigt ein hohes Verdampfungsbestreben, denn es siedet schon bei 63°, und bringt man einen Tropfen des schwarzbraunen Broms in einen grofsen Kolben, so füllt sich dieser sehr schnell mit braunem Bromdampf an.

22,4 *l* des letzteren wiegen im Normalzustand 159,92 g. Der Bromdampf ist also 159,92 : (1,293 · 22,4) = 5,5 mal schwerer als Luft. Beim Erhitzen gehorcht er dem Gay-Lussacschen Gesetz bis 1000°. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Ausdehnung schneller zu als dem Gesetz entspricht. Folglich müssen sich die Brommolekeln in Atome spalten, oder genauer gesagt, e i n a t o m i g werden. Bei 1600° ist diese Dissoziation an allen Molekeln durchgeführt.

Der Bromdampf hat einen noch schärferen Geruch als das Chlor, greift auch die Schleimhäute der Luftwege viel heftiger an als dieses. 1 Gewt. Brom löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3 Gewt. Wasser. Das Bromwasser ist gegenüber dem Chlorwasser am Licht beständig. Demnach zeigt das Brom zum Wasserstoff ein geringeres Verbindungsbestreben und somit auch ein schwächeres Bleichvermögen als das Chlor. Dagegen vermag es noch die bei der Fäulnis auftretenden, übelriechenden Gase zu zerstören und wird deshalb als D e s o d o r i s i e r u n g s m i t t e l verwendet, zu welchem Zweck man ein Gemenge von Kieselgur und Brom in Stangenform in den Handel bringt. Auch auf die Metalle wirkt das Brom weniger heftig ein als das Chlor, immerhin verbindet es sich mit ihnen (mit Kalium sogar explosionsartig) zu Bromiden und rechtfertigt daher die Bezeichnung eines Halogens.

Unter den Bromverbindungen sind nur die Bromide des Kaliums und Natriums KBr bezw. $NaBr$, welche, wie die Chloride, in Würfeln krystallisieren, von Bedeutung. Sie dienen in der Medizin als Beruhigungsmittel, da sie die Nerventätigkeit herabsetzen, und ferner zur Fabrikation der Bromsilbergelatinetrockenplatten, deren lichtempfindlicher Bestandteil das Silberbromid ist. Versetzt man eine Lösung von Bromkalium mit Silbernitratlösung, so fällt gelblichweifses Silberbromid aus (welches sich in Ammoniak schwieriger löst als Silberchlorid):

$$K^{\cdot}Br' + Ag^{\cdot}(NO_3)' = AgBr + K^{\cdot}(NO_3)'.$$

Die Bromide der Alkalimetalle werden gewonnen, indem man die Lösungen der Basen mit der entsprechenden Menge Brom erwärmt:

$$6K^{\cdot}(OH)' + 3Br_2 = 5K^{\cdot}Br' + K^{\cdot}(BrO_3)' + 3H_2O,$$

die Masse eindampft, den Rückstand mit Kohlepulver glüht, wobei das Kaliumbromat $KBrO_3$ in Kaliumbromid übergeht, und den wäfsrigen Auszug des Glühprodukts der Krystallisation überläfst.

Aufgaben:

83. Wieviel kg Brom werden aus 1000 kg einer 0,15% Brom enthaltenden Carnallitendlauge gewonnen, wenn 5% Brom verloren gehen, und wieviel *l* beträgt die theoretische Chlormenge im Normalzustand?

84. Wieviel g Kaliumbromid werden aus 250 g eines 95 prozentigen Broms erhalten?

§ 26.

Das Jod, Jodum, J = 126,85.

Das J o d ist das dritte Halogen. Es stellt eine feste, blättrige, sch der Luft verdampfende Krystallmasse von dem Glanze des Graphits dar. verbrenne eine gröfsere Menge, etwa 2 kg, der unter dem Namen der T bekannten Meeresalgen, koche die Asche mit W aus, filtriere und dampfe die Lösung ein. scheiden sich verschiedene Kalium- und Nat salze aus, welche man abzuschöpfen hat (fraktio Krystallisation). In der Endlauge bleibt das lö Natriumjodid NaJ zurück, dessen Menge d schnittlich 0,3 % der gesamten Asche beträgt. man nun jener Lauge etwas Chlorwasser hinz fällt das Jod in Form eines schwarzen Schlamme



Fig. 101.
Die Darstellung des Jods.

Es ist eine sehr auffallende Erscheinung, viele im Meere lebende Organismen, namentlic Tange, die nur in minimalen Mengen im Meer vorkommenden Jodide in ihrem Körper verar und darin gleichsam aufspeichern. Daher is Tangasche, welche an den Küsten der Norm sowie Schottlands und Norwegens im grofse wonnen wird, der Rohstoff für die Fa tion des so seltenen, wenn auch viel verbre Jods geworden. Gewöhnlich werden die Endl nach der Beseitigung der auskrystallisierten Alka mit Braunstein und Schwefelsäure destilliert, die entweichenden Joddämpfe in Vorlagen ko siert. Diese Methode der Jodgewinnung wird folgenden Versuch erläutert. In dem auf dem bad B (Fig. 101) stehenden Kolben A wir Gemenge von 21 g Kaliumjodid, 42 g Brau 500 ccm Wasser und 85 ccm Schwefelsäure la erhitzt. Es entweichen die tief violetten D des Jods, welche sich in dem am Pfropfen festigten Zylinder D zu prächtigen Krystallen dichten.

Als ein für die Jodgewinnung weit ergib Rohmaterial, als es die Tangasche ist, werden in neuerer Zeit in Chi Restlaugen der Salpeterbereitung verarbeitet. Das in diesen als Natriu $NaJO_3$ enthaltene Jod wird in der Form eines Niederschlages durch Na sulfit, welches Sauerstoff bindet, gefällt:

$$2\,NaJO_3 + 2\,NaHSO_3 + 3\,Na_2\,SO_3 = J_2 + 5\,Na_2\,SO_4 + H_2O.$$

Der Jodschlamm wird nach dem Trocknen aus eisernen Retorten in t Vorlagen sublimiert.

Das Jod ist 4,95 mal schwerer als Wasser, schmilzt bei 114° und siedet bei 184°.

22,4 *l* Joddampf wiegen, bezogen auf den Normalzustand, 253,70 g. Er ist also 8,7 mal schwerer als Luft. Schon bei 500° beginnt die Dissoziation der Jodmolekeln J_2, und bei 1500° ist sie vollständig, so dafs dann der Dampf nur noch 4,35 mal so schwer ist als die ebenso hoch erhitzte Luft.

6000 Gewt. Wasser vermögen bei gewöhnlicher Temperatur nur 1 Gewt. Jod zu lösen. Die bleichende Wirkung des Jodwassers ist sehr gering, wie überhaupt die chemische Aktivität des Jods noch schwächer ist als die des Broms. Reichlicher löst sich das Jod in Alkohol (Jodtinktur) und Äther sowie in Wasser, falls diesem Kaliumjodid zugefügt wird. Diese Lösungen sind braun. Dagegen haben die Lösungen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff eine violette Farbe. Fig. 102 stellt einen Zylinder dar, in welchem Schwefelkohlenstoff A vom Wasser B und dieses vom Äther C überschichtet ist. Läfst man einige Jodkrystalle in den Zylinder fallen, so färbt sich C tief braun, B schwach gelblich, A tief violett.

C

B

A

Fig. 102. Löslichkeit des Jods.

Der Stärkekleister wird durch freies Jod intensiv blau gefärbt. Man löse in 100 g Wasser 1 g Kaliumjodid und mische mit der siedenden Lösung 1 g in kaltem Wasser gequollene Stärke. Auf Zusatz verschiedener Oxydationsmittel, wie Chlor- oder Ozonwasser, Wasserstoffsuperoxyd, rauchende Salpetersäure etc., zu jenem Jodkaliumstärkekleister, wird Jod frei gemacht, welches sofort, selbst in minimalen Mengen, die Blaufärbung bewirkt:

$$2K^{\cdot}J' + H_2O + O_3 = 2K^{\cdot}(OH)' + O_2 + J_2.$$

Beim Erwärmen verschwindet die Farbe der Jodstärke, kommt aber nach dem Abkühlen ebenso stark wieder zum Vorschein. Daher ist der Stärkekleister ein empfindliches Reagens auf freies Jod oder auch auf Jodverbindungen, wenn man aus ihnen das Jod abscheidet. Dagegen kann die Reaktion der blauen Jodstärke nicht kennzeichnend sein für die chemische Natur der einzelnen Oxydationsmittel, welche die Ausscheidung des Jods aus dem Kaliumjodid bewirken.[1])

Aufser dem elementaren Jod ist unter den anorganischen Jodpräparaten das Kaliumjodid KJ von Wichtigkeit. Dasselbe wird in entsprechender Weise gewonnen wie das Kaliumbromid. Auch werden mittels des Jods viele organische Jodverbindungen fabrikmäfsig hergestellt. Die meisten dieser Stoffe haben medizinische Bedeutung; die einen, wie die Jodtinktur und das Jodoform CHJ_3 werden äufserlich, besonders bei der Behandlung der Wunden, die anderen werden innerlich, namentlich gegen Drüsenkrankheiten (Skrophulose) angewendet. Letztern Zwecken dient auch der jodhaltige Lebertran, welcher durch Auspressen der Leber des Kabeljaus erhalten wird. — Nicht geringe Mengen Kaliumjodid gebraucht man ferner in der Photographie; die Jodidlösungen erzeugen nämlich in Silbernitratlösung einen gelblichen (in Ammoniak

1) Eine haltbare Stärkejodidlösung stellt man dar, wenn man 4 g Stärke in eine heifse Lösung von 20 g Zinkchlorid in 100 g Wasser bringt, dazu 2 g Zinkjodid fügt und das Ganze auf 1 *l* verdünnt. Diese Flüssigkeit hält sich in einer Flasche aus schwarzem Glase mehrere Jahre.

schwer löslichen) Niederschlag von Silberjodid, welcher lichtempfindlich is
Selbst das Kaliumjodid wird bei Gegenwart organischer Stoffe durch das Licl
zersetzt. Läfst man Schreibpapier, welches in der Regel Stärke enthält, au
einer 12prozentigen Kaliumjodidlösung 5 Minuten schwimmen und belichtet e
nach dem Trocknen unter einer Schablone 3 Minuten mit Sonnen- oder Mag
nesiumlicht, so erhält man ein braunes Jodbild, welches beim Eintauchen ii
Wasser blau wird.

Im Jahre 1898 betrug der Jodimport im Deutschen Reich 5 $^1/_4$ Mill. M.

Aufgaben:

85. Nach welcher Reaktionsgleichung wird aus Jodsäure durch Schwefeldioxyd bei Anwesenheit von Wasser Jod gefällt unter Bildung von Schwefelsäure?

Auflösung: die Reaktionsgleichung laute:

$$x\,HJO_3 + y\,SO_2 + z\,H_2O = u\,H_2SO_4 + vJ.$$

Dann ist 1) $x + 2z = 2u$,
2) $x = v$
3) $3x + 2y + z = 4u$
4) $y = u$
Aus 3) und 4) folgt
5) $3x + z = 2u$
Aus 5) und 1) folgt
6) $2x = z$.

Man setze $x = 1$, dann ist $z = 2$,
$u = {}^5/_2$, $y = {}^5/_2$, $v = 1$. Also ist
$x = 2$, $y = 5$, $z = 4$, $u = 5$, $v = 2$.

Mithin heifst die Reaktionsgleichung:

$$2\,HJO_3 + 5\,SO_2 + 4\,H_2O = 5\,H_2SO_4 + J_2.$$

86. Nach welcher Gleichung wirken Braunstein, Kaliumjodid und Schwefelsäure so aufeinander ein, dafs Mangansulfat $MnSO_4$, saures Kaliumsulfat $KHSO_4$, Wasser und Jod entstehen?

87. Nach welcher Gleichung wird Jod durch Salpetersäure HNO_3 zu Jodsäure oxydiert, wenn sich aufser Wasser noch Stickoxyd NO bildet?

88. Nach welcher Gleichung wird beim Erhitzen das Kaliumjodat durch Kohle zu Kaliumjodid reduziert, wenn Kohlendioxyd frei wird?

89. Wie verteilen sich 0,5 g Jod zwischen Schwefelkohlenstoff und Wasser, wenn auf 50 ccm des ersteren 75 ccm des letzteren geschichtet sind, und sich in 1 ccm Schwefelkohlenstoff 200 mal soviel Jod löst als in 1 ccm Wasser?

§ 27.

Das Fluor, $Fl = 19{,}0$.

Das Vorkommen des Fluors ist wesentlich auf das in Wasser unlöslich Calciumfluorid $CaFl_2$ beschränkt, welches unter dem Namen Flufsspa seit langer Zeit als Flufsmittel beim Schmelzen der Metalle verwend wird. Nach dem Worte Flufsspat ist auch die Bezeichnung des Elemen Fluor gebildet.

Mischt man Flufsspatpulver mit konzentrierter Schwefelsäure, so entwicke sich der Fluorwasserstoff HFl:

$$CaFl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,HFl.$$

Dieser ist wie der Chlorwasserstoff ein Gas, welches an der Luft Nebel bildet und sich in Wasser zu einer stark sauren, als **Flufssäure** bezeichneten Flüssigkeit löst. Die Handelssäure enthält 40 bis 50 % Fluorwasserstoff. Die Handhabung dieser Säure erheischt grofse Vorsicht, da sie auf der Haut schmerzhafte Wunden hervorbringt. Sie tötet schon in sehr verdünntem Zustand die Bazillen, welche die Milch- und Buttersäuregärung veranlassen, nicht aber die Hefe. Man macht daher im Gärungsgewerbe von der Flufssäure Gebrauch. Auch die löslichen, durch Neutralisation hergestellten Fluoride, wie Natriumfluorid $NaFl$, sind sehr wirksame Konservierungsmittel (Butter, Fleisch, Wein).

Führt man den obigen Versuch im Reagensglas aus, reinigt und trocknet es dann, so zeigt es sich geätzt. Überall, wo das Glas mit dem reagierenden Gemisch in Berührung kam, sind Glasteilchen entfernt, so dafs die Oberfläche rauh erscheint. Man macht von diesem Vorgang vielfach Anwendung, um Figuren, Schriftzüge, Skalen etc. auf Glas zu ätzen oder auch ganzen Glasgegenständen, wie den Birnen der elektrischen Glühlampen eine matte Oberfläche zu geben.

Zum Zweck der Atzung überzieht man die Gläser mit einem gegen Fluorwasserstoff beständigen Atzgrund, der aus Wachs oder Paraffin besteht, legt die zu ätzenden Stellen des Glases mit einem Griffel blofs und setzt das so vorbereitete Glas den Fluorwasserstoffdämpfen aus. Fig. 103 zeigt die Versuchsanordnung. Das Gefäfs A aus Blei oder Platin, Metallen, welche dem Fluorwasserstoff Widerstand leisten, enthält das Gemisch von Flufsspatpulver und Schwefelsäure und wird schwach erwärmt. D ist die präparierte Glasplatte. Sie ruht auf den Korkstückchen C, welche auf dem Holzring B befestigt sind. Ohne diese Vorsichtsmafsregel würde der Ätzgrund leicht abschmelzen. Nach etwa 15 Minuten ist die Ätzung fertig, wie man sieht, wenn man den Ätzgrund mit Terpentinöl entfernt. Der Fluorwasserstoffdampf erzeugt matte Ätzungen. Giefst man die käufliche, in Guttaperchagefäfsen aufzubewahrende Flufssäure auf das präparierte Glas und verteilt die Flüssigkeit durch Auflegen von Fliefspapier, so bleiben die geätzten Stellen glatt und sind stärker vertieft.



Fig. 103.
Glasätzung durch Fluorwasserstoff.

Um den Vorgang der Glasätzung zu verstehen, füge man in einem Kolben dem Gemisch von Flufsspat und Schwefelsäure Glaspulver hinzu, verschliefse den Kolben und leite die beim Erhitzen entstehenden Dämpfe durch ein mindestens 1 cm weites Glasrohr in einen Zylinder mit Wasser. Man beobachtet alsdann in letzterem die Ausscheidung einer gallertartigen, weifsen Masse, die nur von der Mitwirkung des Glases herrühren kann. Diese Masse ist Kieselsäure H_4SiO_4. Filtriert man sie von dem Wasser ab, so reagiert das Filtrat sauer, weil es die **Kieselfluorwasserstoffsäure** H_2SiFl_6 gelöst enthält. Im Wasser vollzog sich also der Prozefs:

$$3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = H_4SiO_4 + 2\,H_2{}^{''}(SiFl_6)''.$$

Das gasförmige Siliciumfluorid $SiFl_4$ aber, welches aus dem Kolben hervorgeht, verdankt seine Entstehung der Einwirkung des Fluorwasserstoffs auf

das Siliciumdioxyd SiO_2, welches als Bestandteil in der festen Glasmasse enthalten ist:

$$SiO_2 + 2\,CaFl_2 + 2\,H_2SO_4 = SiFl_4 + 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O.$$

Die Darstellung des Fluors gelingt nicht, wenn man die Flufssäure mit Braunstein erhitzt. Überhaupt schlugen alle Versuche zur Isolierung des Fluors fehl, bis man im Jahre 1886 den fast wasserfreien verflüssigten Fluorwasserstoff in einer stark gekühlten U-Röhre aus Platin zwischen Platinelektroden, welche in Flufsspatstöpseln befestigt waren, der Elektrolyse unterwarf.

Das Fluor ist ein gelblich grünes Gas von aufserordentlicher Reaktionsfähigkeit. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet es sich direkt mit den meisten Elementen, sowohl Nichtmetallen (selbst Kohlenstoff) als Metallen, und zwar gewöhnlich unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung. Nur Gold und Platin leisten Widerstand, wenn die Temperatur niedrig gehalten wird. Auch Stickstoff und Sauerstoff sind indifferent. Überhaupt ist keine Verbindung des Fluors mit dem Sauerstoff bekannt. Dagegen ist die Wirkung des Fluors auf den Wasserstoff und dessen Verbindungen sehr heftig. Der Chlorwasserstoff wird unter explosionsartiger Erscheinung zersetzt. Auf Wasser reagiert das Fluor nach der Gleichung:

$$5\,H_2O + 4\,Fl_2 = 8\,H^{\cdot}Fl' + O_3 + H_2O_2.$$

Gerade dieser Vorgang dürfte zu einer Verwendung des Fluors führen, da genügend billige Apparate zur Darstellung des Gases konstruiert sind. Den geeigneten flüssigen Elektrolyten erhält man, indem man Fluorwasserstoff über Kaliumfluorid leitet. Die elektrolytische Zelle besteht aus einem kupfernen Kasten, welcher gleichzeitig als Kathode dient. Die Anode, eine Platte aus einer Platinlegierung, befindet sich in einer unten offenen, mit Löchern versehenen Kupferglocke. Hat sich das Kupfer erst mit einem Kupferfluoridüberzug bedeckt, so leistet es genügenden Widerstand.

Aufgabe:

90. 1 g reines Flufsspatpulver ergibt beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes 1,744 g Calciumsulfat $CaSO_4$. Wieviel Fluor sind mit 40 Gwt. (Atomgewicht) Calcium verbunden, und wie grofs ist das Atomgewicht des Fluors, wenn 22,4 *l* Fluorwasserstoff 20,008 g wiegen?

§ 28.

Vergleich der Elemente der Gruppe der Halogene.

Die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod sind nach ihrem physikalischen Verhalten sehr verschieden voneinander. Denn das Fluor ist ein gelbliches, das Chlor ein grünliches Gas, ersteres schwieriger, letzteres leichter zu einer Flüssigkeit komprimierbar; das schwarzbraune Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur bereits flüssig, und das graphitfarbige Jod sogar fest. Die Substanz zeigt sich also vom Fluor bis zum Jod mehr und mehr verdichtet.

Aber chemisch sind sie einander sehr ähnlich, da sie einerseits sich Atom für Atom mit Wasserstoff zu farblosen Gasen verbinden, welche sich in Wasser zu sauren Flüssigkeiten lösen, anderseits mit den Metallen direkt Salze geben, in denen ihre Atome gleichwie in den Wasserstoffverbindungen einwertig sind. Freilich stuft sich ihre chemische [illegible]vität gegenüber dem Wasserstoff und den Metallen vom Fluor nach dem Jod [illegible]nd mehr ab, so dafs das eine Element das folgende zu verdrängen vermag.

Da jene Reihenfolge auch gleichzeitig die der Atomgewichte ist, nämlich 19,00, 35,45. 79,96 und 126,85, unter denen merkwürdigerweise die Zahl 79,96 nahezu gleich (35,45 + 126,85) : 2 ist, so mufs man einen innigen Zusammenhang der physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Elements mit seinem Atomgewicht annehmen (s. das periodische System der Elemente).

Der Stickstoff und seine Verbindungen.

§ 29.

Der Stickstoff, Nitrogenium, N = 14,04.

Das Verhältnis des Stickstoffs zum Sauerstoff in der Luft ist S. 12 dem Volumen nach als 79 : 21 und S. 22 dem Gewicht als 77 : 23 ermittelt worden. Indessen ist dieses Ergebnis nicht genau genug. Denn einerseits sind jenen beiden Gasen stets Kohlendioxyd und Wasserdampf, zuweilen auch noch minimale Mengen von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd beigemischt, anderseits hat sich der Stickstoff, wie er nach S. 11 und S. 12 aus der Luft erhalten wurde, nicht rein erwiesen. Während 1 *l* des so dargestellten Stickstoffs 1,2572 g wiegt, ist das Gewicht eines Liters des aus chemischen Verbindungen abgeschiedenen Stickstoffs nur 1,2507 g. Die Bemühungen, diese Differenz aufzuklären, scheiterten lange Zeit an der chemischen Trägheit des Stickstoffs. Indessen hat sich herausgestellt, dafs sich derselbe bei höheren Temperaturen mit mehreren Metallen sogar unter Glüherscheinung zu Nitriden verbindet. Leitet man den von allen Beimengungen befreiten Luftstickstoff durch ein stark erhitztes, mit Magnesiumpulver gefülltes Rohr, so entsteht nach der Gleichung

$$3\,Mg + N_2 = Mg_3\,N_2$$

festes, gelblich grünes Magnesiumnitrid, während an der Reaktion eine kleine Gasmenge unbeteiligt bleibt. Letztere hat sich nach sorgfältigen Untersuchungen als ein Gemenge von 4 elementaren Gasen, nämlich Argon A = 39,9, Helium He = 4, Krypton K = 81,0? und Xenon X = 127,0, ergeben. Trotz der Einatomigkeit ihrer Molekeln haben sich chemische Verbindungen dieser Elemente noch nicht herstellen lassen. Wegen dieses Mangels an chemischer Aktivität sowie wegen ihres geringen Vorkommens in der Natur hat man sie in Vergleich mit den Edelmetallen die Edelgase genannt. In relativ gröfster Menge ist von ihnen in der Luft das Argon vertreten, und da sein Atomgewicht 39,9 ist, so ist das höhere Gewicht des Luftstickstoffs erklärt.

Nimmt man für den Gehalt der Luft an Kohlendioxyd und Wasserdampf Durchschnittszahlen an, so ist die Zusammensetzung der Luft folgende:

Tabelle VII.

Bestandteile der Luft	Volumenprozente	Gewichtsprozente
Stickstoff	77,188	75,104
Sauerstoff	20,616	22.840
Argon	0,886	1,186
Kohlendioxyd	0.029	0,049
Wasserdampf	1,279	0,830

§ 30.

Das Ammoniak, NH_3.

Von dem synthetisch hergestellten Magnesiumnitrid (S. 101) kann man leicht zu einer andern Stickstoffverbindung gelangen, welche durch direkte Verbindung ihrer Bestandteile nicht zustande kommt. Bei Zusatz von Wasser entwickelt sich aus jenem Nitrid unter Bildung einer weifsen Masse von Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2$ ein farbloses Gas, welches einen charakteristischen, stechenden Geruch hat, Tränen in den Augen hervorruft, angefeuchtetes rotes Lackmuspapier bläut und an einem mit konzentrierter Salzsäure benetzten Glasstab dicke, weifse Nebel erzeugt. Dieses Gas ist **Ammoniak**. Es enthält aufser Stickstoff noch Wasserdampf und entsteht nach der Gleichung:

$$Mg_3 N_2 + 6 H_2O = 3 Mg(OH)_2 + 2 NH_3.$$

Sein Wasserstoff- und Stickstoffgehalt läfst sich mittels des Magnesiums leicht dartun. Leitet man jenes Gas durch eine Kugelröhre, in welcher zusammengewickeltes Magnesiumband stark erhitzt wird, so gibt letzteres unter Erglühen Magnesiumnitrid, während an der Mündung des Rohres eine Wasserstoffflamme erscheint:

$$3 Mg + 2 NH_3 = Mg_3 N_2 + 3 H_2.$$

22,4 *l* Ammoniak wiegen im Normalzustand 17,064 g, und da 22,4 *l* Stickstoff 28,08 g wiegen, also das Atomgewicht des Stickstoffs 14,04 ist, so hat das Ammoniak die Formel NH_3. Darin ist also das Stickstoffatom dreiwertig. 1 *l* Ammoniak wiegt $17,064 : 22,4 = 0,762$ g, das spezifische Gewicht in Bezug auf Luft ist also $0,762 : 1,293 = 0,589$.

Wäre das Magnesium billig genug, so würde jene Methode der Ammoniakdarstellung für die Praxis wohl geeignet sein.

Nun nimmt man den Geruch, welchen das reine Ammoniak zeigt, auch wahr in schlecht ventilierten Pferdeställen. Hier tritt das Ammoniak auf als Fäulnisprodukt des **Harnes**. Erhitzt man in einem Kolben $^1/_2$ *l* Harn mit Magnesia MgO und Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$, so geht aus dem Hals des Kolbens ein Gas von den Eigenschaften des Ammoniaks hervor. In der Tat diente in früheren Zeiten der Harn zur Ammoniakgewinnung. Auch die tierischen **Exkremente** sind stickstoffhaltig. In den Steppen wird trockner Kamelmist als Brennstoff verwendet, und da er auch reich an Natriumchlorid ist, so setzt sich in den Rauchfängen eine Masse ab, welche nach dem Reinigen ein weifses Salz von der Formel NH_4Cl darstellt. Dieses wurde lange Zeit aus der Libyschen Wüste unter dem Namen **Salmiak** (Sal ammoniacum, Oase des Jupiter Ammon) exportiert und zur Ammoniakbereitung (s. unten) gebraucht.

Durch das Aufblühen der Leuchtgasindustrie ist ein billigeres Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Ammoniaks geschaffen. Sowie der Stickstoff im tierischen Körper als organbildendes Element eine hervorragende Rolle spielt, insofern er besonders am Aufbau der Eiweifssubstanzen (durchschnittlich 15 % Stickstoff im trockenen Zustand), an die alle Lebensbedingungen geknüpft sind, beteiligt ist, so ist er auch ein Bestandteil des Eiweifses der Pflanzen und findet sich daher, etwa zu 0,75 %, in Gestalt komplizierter Verbindungen in den aus

Pflanzen hervorgegangenen Steinkohlen. Letztere werden nun in den Retorten der Gasanstalten stark erhitzt und liefern eine Menge von Zersetzungsprodukten, von denen der gröfste Teil der Stickstoff enthaltenden Stoffe durch die Waschwässer gelöst wird. Ähnlich wie bei dem Versuch des Erhitzens von Harn mit einem Gemenge von Magnesia und Baryumhydroxyd, so wird, gewöhnlich in besonderen Fabriken, durch gelöschten Kalk $Ca(OH)_2$ aus jenen Ammoniakwässern in der Hitze Ammoniakgas abgetrieben. Dieses wird in Absorptionsgefäfse geleitet, welche entweder Wasser oder verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure enthalten. Beide Säuren geben mit Ammoniak Lösungen von Salzen, welche nach dem Verdampfen des Wassers in fester Form zurückbleiben, nämlich Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ bezw. Salmiak NH_4Cl. Einige Versuche werden diese Vorgänge erläutern.

In dem Kolben des Apparates Fig. 87, welcher zur Darstellung der Salzsäure diente, erwärme man ein mit Wasser versetztes Gemisch von 200 g Salmiak und 400 g gelöschten Kalk. Die Ammoniakentwicklung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,NH_4Cl + Ca(OH)_2 = 2\,NH_3 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Das Ammoniak wird in den dreihalsigen Flaschen vom Wasser noch kräftiger absorbiert als der Chlorwasserstoff. Auch durch den Apparat Fig. 89 läfst sich die Löslichkeit des Gases sehr gut demonstrieren. Will man es für diesen Zweck besonders trocknen, so leite man es durch einen Turm, welcher Stücke von gebranntem Kalk enthält (Fig. 104). 1 *l* Wasser vermag bei 18° circa 750 *l* Ammoniak (bezogen auf den Normalzustand) aufzunehmen, und da letztere 0,572 kg wiegen, so enthält die gesättigte Lösung 36 %. Ihr Volumen ist um die Hälfte gröfser als das des reinen Wassers. Aber das spezifische Gewicht der Lösung verringert sich mit der Zunahme des Prozentgehalts. Es beträgt für die 10prozentige Lösung 0,960, für die 25prozentige 0,911. Beide Lösungen sind unter der Bezeichnung Salmiakgeist käuflich. Sie riechen stark nach Ammoniak und geben dieses in der Hitze vollständig ab (vergleiche Salzsäure). In der Lösung ist das Ammoniak im flüssigen Zustand; es mufs daher beim Austreiben des Gases Wärme gebunden und bei der Absorption in Wasser Wärme frei werden. Beide Erscheinungen sind mittels des Thermoskops (Fig. 105) zu erkennen, wenn man durch den eine konzentrierte Ammoniaklösung enthaltenden Rezipienten A mit Hilfe eines Aspirators Luft saugt, welche reichlich Ammoniakgas mitnimmt, und dieses Gas durch das Wasser des zweiten Rezipienten B führt. Das erste Manometer zeigt dann eine Abnahme, das zweite eine Zunahme der Temperatur an.

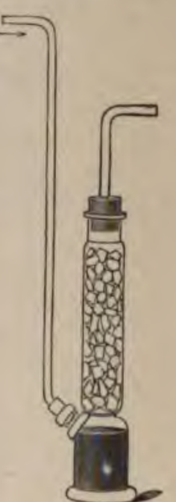


Fig. 104. Trockenturm für Ammoniak.

Noch weit kräftiger ist die Wärmebindung beim Verdunsten des durch Druck verflüssigten Ammoniaks. Daher dient das Ammoniak zur Fabrikation des Eises (s. später).

Versetzt man die Ammoniaklösung mit roter Lackmuslösung oder alkoho-

lischer Phenolphtaleïnlösung, so findet eine intensive Bläuung bezw. R
statt. Folglich reagiert die Ammoniaklösung basisch, d. h. es sind i
die Anionen (OH)′ vorhanden, denen als Kationen nach der Gleichung

$$NH_3 + H_2O = (NH_4)^{\cdot}(OH)'$$

nur die Radikale NH_4 angehören können,[1]) welche man als Ammon
bezeichnet. Indessen ist das Ammoniumhydroxyd $(NH_4)(OH)$ nicht isolie
denn es zerfällt bei dem Versuch, aus der Lösung das Wasser zu besei
in NH_3 und H_2O. Auch das Radikal Ammonium, welches sich in chemi
Beziehung trotz ner Zusammens ung aus Sticks und Wasserstof ein Atom des ments Kalium hält, hat man nicht als solches d stellt. Aber den Sc dafs es existiert, in Legierungen, als Kation in Lös oder in Verbindun Säureresten in S rechtfertigen fol Vorgänge.

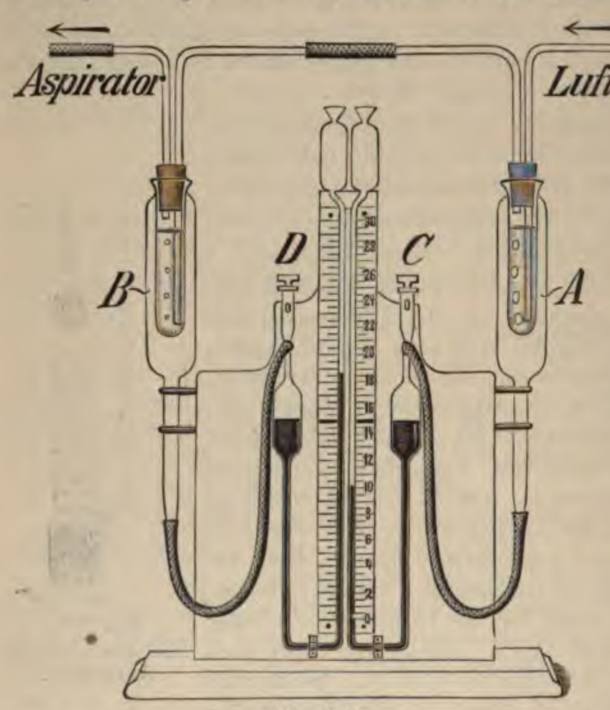


Fig. 105.
Thermisches Verhalten des Ammoniaks im Wasser.

Man drücke in neren Anteilen 1 g Natriummetall in Quecksilber ein. Feuererscheinung steht ein Amalgar Natriums. Ama heifsen die Legier des Quecksilbers m Metallen. Übergiefs
nun das Natriumamalgam mit einer konzentrierten Lösung von Salmia
welcher die Ionen $NH_4^{\cdot}$ und Cl' enthalten sind, so entzieht je ein Na
atom je einem $NH_4^{\cdot}$ die positive Ladung, und letzteres bildet im
stehungszustand mit dem Quecksilber ein sehr voluminöses Amalgam, w
wie Quecksilber glänzt, weich wie Butter und leichter als Wasser ist,
bald unter Ammoniakbildung zerfällt. Diese Eigenartigkeit des Am
setzt die Existenz eines besonderen metallischen Stoffes voraus.

Sowie das Kalium- oder Natriumhydroxyd Fette löst, so geschieh

1) Aus der elektrischen Leitfähigkeit der Ammoniaklösungen geht hervor, d
elektrolytische Dissoziation, also die Konzentration jener Ionen nur gering ist,
die gröfste Zahl der NH_3-Molekeln als solche im Wasser vorhanden sein mufs.

auch durch Salmiakgeist. Letzterer aber greift nicht, wie jene, die Woll- oder Seidenfaser an. Daher wird der Salmiakgeist in Wäschereien und als Fleckwasser verwendet.

In derselben Weise ferner wie die Lösungen des Kalium- oder Natriumhydroxyds wird auch die Ammoniaklösung durch Säuren zu Salzen neutralisiert. Diese heifsen Ammoniumsalze und sind fast alle in Wasser löslich. Das Ammoniumsulfat entsteht nach der Gleichung:

$$2(NH_4)^{\cdot}(OH)' + H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = (NH_4)_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2\,H_2O.$$

Da sich ohnehin bei der Neutralisation Wasser bildet, so genügt es zur Gewinnung der Ammoniumsalze, das Ammoniakgas bis zur Sättigung in die verdünnte Säure zu leiten und das Wasser zu verdampfen:

$$2\,NH_3 + H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = (NH_4)_2^{\cdot\cdot}(SO_4)''.$$

Nach dieser Methode werden das Sulfat und das Chlorid des Ammoniums mit Hilfe des aus den Waschwässern der Gasanstalten ausgetriebenen Ammoniaks im grofsen fabriziert.

Vom Ammoniumsulfat werden im Deutschen Reich jährlich 80 000 bis 90 000 t gewonnen. Seine wichtigste Verwendung findet es in der Landwirtschaft als Stickstoffdünger. Es wird im Frühjahr auf den Acker gestreut und bietet den Kulturpflanzen den Stickstoff in einer Form dar, in welcher er von diesen aufgenommen und zu organischen Stickstoffverbindungen, insbesondere Eiweifs, verarbeitet werden kann.

Der mit teerigen Stoffen verunreinigte Rohsalmiak wird durch Krystallisation oder Sublimation gereinigt. Letztere beruht darauf, dafs sich der Salmiak beim Erhitzen verflüchtigt, ohne vorher zu schmelzen, und dafs sich die Dämpfe beim Abkühlen wieder in fester Form verdichten. Sie wird in flachen, gufseisernen Pfannen ausgeführt, an deren dicht angelegtem Deckel das Sublimat eine feste, strahlig krystallinische, weifse Masse bildet. Erhitzt man dagegen etwas Salmiak im offenen Reagensglas, so stellt das Sublimat ein lockeres Pulver dar. Der Salmiak ist geruchlos, er löst sich leicht in Wasser und schmeckt scharf salzig. Abgesehen von seiner Verwendung in der chemischen Industrie dient er als Mittel gegen Husten in Pastillenform und als Lötsalz in jener festen strahligen Gestalt. Seine Wirkung beim Löten besteht darin, dafs er in Berührung mit dem glühenden, kupfernen Lötkolben in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfällt, von denen letzterer die Oxyde des Kolbenmetalls löst und so eine metallische Fläche herstellt, an der das Lotmetall haftet. Aus demselben Grunde wird er auch beim Verzinnen kupferner Gegenstände gebraucht.

Die Dissoziation der Salmiakmolekeln ist schon beim Erhitzen der wäfsrigen Lösung nachweisbar. Bringt man in der auf dem Sandbad B ruhenden Retorte A (S. 109) eine durch Lackmus gebläute Lösung von 20 g Salmiak in 100 g Wasser zum Sieden, so entweicht Ammoniakgas, welches das durch Lackmus rotgefärbte Wasser der Vorlage C bläut, während der schwerer flüchtige Chlorwasserstoff die Flüssigkeit in A rötet:

$$(NH_4)^{\cdot}Cl' = NH_3 + H^{\cdot}Cl'.$$

Diese Dissoziation tritt auch beim Sublimieren des festen Salmiaks ein. Es mufs also das in der Hitze farblose Gemisch der beiden Gase beim Abkühlen direkt wieder festen Salmiak ergeben. Darauf beruht die Bildung der weifsen Nebel, wenn Chlor-

wasserstoff und Ammoniak zusammenkommen. Bläst man Luft durch die erste, rauchende Salzsäure enthaltende Flasche des Apparates Fig. 106, welcher eine zweite, zum Teil mit konzentrierter Ammoniaklösung gefüllte Flasche angeschlossen ist, so geht aus letzterer ein Strom weifser Salmiaknebel hervor. Werden Chlorwasserstoff und Ammoniak mit Hilfe des Apparates Fig. 107 einzeln in den dreihalsigen Kolben A geleitet, so bedeckt sich dessen Wand mit einer schneeartigen Schicht von Salmiak, und das Thermometer E zeigt eine bedeutende Temperaturerhöhung an.

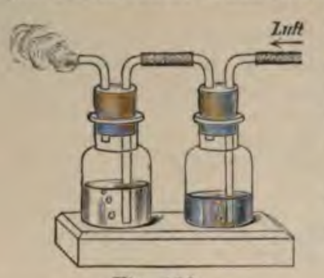


Fig. 106.
Bildung der Salmiaknebel.

Sättigt man eine verdünnte Ammoniaklösung mit Kohlendioxyd, so entsteht das **saure Ammoniumkarbonat**

$$NH_3 + H_2O + CO_2 = NH_4 \cdot HCO_3,$$

welches im Ammoniaksodaprozeſs (s. später) eine Rolle spielt. Das sogenannte **Hirschhornsalz**, welches früher durch Destillation von Hornabfällen dargestellt wurde und jetzt durch Sublimation eines Gemisches von Ammoniumsulfat und Kreide ($CaCO_3$)

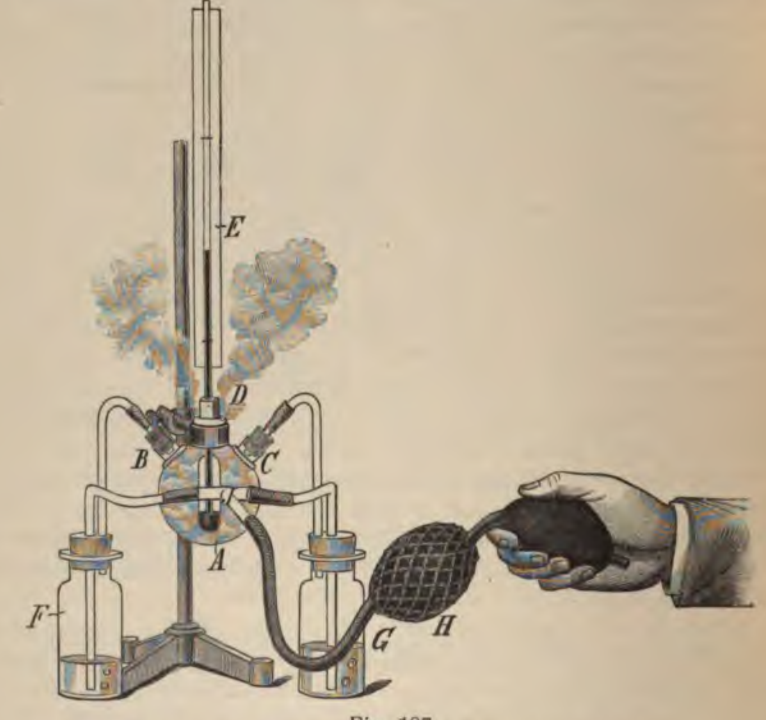


Fig. 107.
Nachweis der Wärme bei der Bildung des Salmiaks.

gewonnen wird, ist eine durchscheinende, harte, nach Ammoniak riechende Salzmasse, welche annähernd die Zusammensetzung $2\,NH_4 \cdot HCO_3 + (NH_4)_2\,CO_3$

. Da sie in der Hitze nach der Gleichung:

$$2\,NH_4.HCO_3 + (NH_4)_2\,CO_3 = 4\,NH_3 + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

lauter Gase zerfällt, so findet sie als Backpulver Verwendung.

Alle Ammoniumsalze lassen sich leicht daran erkennen, dafs sie beim ·wärmen mit Kalium- oder Calciumhydroxyd Ammoniak entwickeln.

Aufgaben:

91. Wieviel g Salmiak mufs man anwenden, um diejenige Menge Ammoniak zu ıtwickeln, welche nötig ist, damit 1 *l* Wasser bei 20° und Normaldruck das 500fache olumen Gas absorbiert?

92. Unter welchem Druck mufs das Ammoniakgas stehen, wenn es so schwer ·in soll als die Luft von derselben Temperatur?

93. Wieviel Gewichtsprozente Ammoniak sind in einer Lösung, wenn das Wasser on 0° das 400fache Volumen Ammoniak vom Normalzustand absorbiert hat?

94. 4 g eines als Düngmittel dienenden Ammoniumsulfats werden in Wasser elöst und mit Kaliumhydroxyd destilliert. Das Destillat wird in 100 ccm Normalılzsäure aufgefangen. Bei der Bestimmung der freien Säure des Destillats werden uf je 10 ccm des letzteren 65 ccm einer Zehntel-Normalbarytlösung bis zur Neutraliıtion verbraucht. Wieviel Prozent Stickstoff enthält das Düngmittel?

§ 31.

Oxyde und Sauerstoffsäuren des Stickstoffs.

Durch Zufuhr von Wärme gelingt es nicht, die Molekeln des Stickstoffs ınd des mit ihm vermischten Sauerstoffs in Atome zu spalten und diese zu)xyden des Stickstoffs zu vereinigen.

Man versuche es, vom Ammoniak aus zu Sauerstoffverbinlungen des Stickstoffs zu gelangen. An der Luft vermag las Ammoniak nicht fortdauernd zu brennen. Wohl aber ist die /erbrennung möglich, wenn man dem Ammoniak reinen Sauertoff zuführt, also durch Ausschliefsung des Luftstickstoffs für ie gehörige Temperaturerhöhung sorgt. Im Kolben A (Fig 108) ntwickle man Ammoniak durch Erhitzen einer konzentrierten ,ösung und leite das Gas durch die mit einem Platinröhrchen ersehene Röhre B nach aufsen. Führt man nun in die Röhre), welche die Röhre B mantelförmig umgibt und bei C beestigt ist, Sauerstoff zu und zündet das Ammoniakgas an, so ·eobachtet man eine lange, gelbliche Flamme. Indessen oxyiert sich hierbei wesentlich nur der Wasserstoff:

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 = 6\,H_2O + 2\,N_2.$$

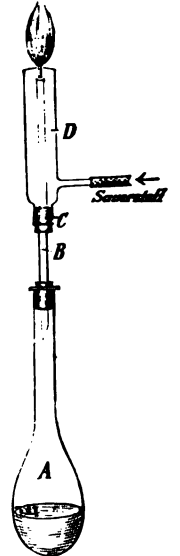


Fig. 108. Verbrennung des Ammoniaks bei Sauerstoffzufuhr.

Dagegen kommt man zum Ziel, wenn man sich des im ısbest fein verteilten Platinschwammes als Katalysators beient. Man leite auf eine konzentrierte Ammoniaklösung A ?ig. 109) einen schwachen Luftstrom, führe die Ammoniak ıthaltende Luft durch eine Kugelröhre B, in welcher sich jener atinierte Asbest befindet, und von dort auf den Boden ıes gröfseren Kolbens C. Beim Erhitzen auf eine bestimmte

Temperatur kommt der Inhalt der Kugelröhre zum Glühen. Diese Temp erhält sich nunmehr von selbst, und es zeigen sich im Kolben weifse von Ammoniumnitrat $NH_4 \cdot NO_3$, dem Ammoniumsalz der Salpetersäure H

$$2\,NH_3 + 2\,O_2 = NH_4 \cdot NO_3 + H_2O.$$

Was aber bei diesem Versuch der Katalysator leistet, das führe Haushalt der Natur auf der ren Erdkrume Milliarden von nisbakterien in grofsem Maß und bereiten so aus den Resten der Organismen den zen eine Stickstoffspeise, w diesen noch besser zusagt al Ammoniakstickstoff. Jene terien sind also ein wesent Faktor in dem ewigen Krei welchen das Element Stic zu machen berufen ist. Pflanzen verarbeiten die Stick nahrung zu denjenigen organi Stickstoffverbindungen, welche der Tierkörper assimilieren kann; und hat der Stickstoff in den kompliziertesten Molekeln seine Funktionen verri so wird er wiederum von den Bakterien in einfachere Stoffe übergeführt den Kreislauf von neuem zu beginnen.



Fig. 109.
Oxydation des Ammoniaks mittels Platinschwamms.

An solchen Stellen der Erde, wo die Viehzucht gut gedeiht, als nitrifizierenden Bakterien ein gröfseres Arbeitsfeld geboten ist, und w Boden einen reicheren Kaliumgehalt aufweist (Ungarn, Bengalen), da be sich in den regenarmen Perioden die Erdoberfläche mit einer weifsen Salzk aus welcher nach dem Auslaugen mit Wasser Kaliumnitrat KNO_3 gew wird. Dieser indische Salpeter[1]) war lange Zeit das Ausgangsmateri die in der Technik gebrauchten, Sauerstoff enthaltenden Verbindungen Stickstoffs, bis um die Mitte des 19. Jahrhunderts an der Küste von das 900 km lange Lager von Natriumnitrat $NaNO_3$ unter einer d Tonschicht entdeckt wurde. Hier wird die Salpetererde, welche ihren gehalt wahrscheinlich dem Fäulnisprozefs angeschwemmter Seepflanzen zu danken hat, mit Wasser ausgelaugt, und der auskrystallisierende Rohsa exportiert. Die jetzt pro Jahr ausgeführten Mengen Chilesalpeter bel sich auf etwa 1 Mill. t, von denen die Hälfte nach dem Deutschen Reic portiert wird, um hier zu $^9/_{10}$ der Landwirtschaft zu nutzen, währen Rest in der chemischen Industrie verarbeitet wird.

Die Natur stellt also in grofsen Mengen salpetersaure Salze zur Verfü und mit Hilfe derselben lassen sich andere Stickstoffverbindungen kü herstellen.

---

1) Im Altertum wahrscheinlich Nitrum genannt, daher der Name Nitrog für Stickstoff.

Die wichtigste anorganische Stickstoffverbindung ist
die **Salpetersäure** HNO_3.

In kleinem Maſse kann man sie nach der Gleichung

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$$

darstellen, indem man mittels des Apparates Fig. 110 ein Gemisch von 50 g Natriumnitrat mit 80 g konzentrierter Schwefelsäure destilliert. Im groſsen wird die Destillation in guſseisernen Zylindern vorgenommen, und die Dämpfe werden n einer Kühlschlange aus Steinzeug kondensiert.

Die rohe Handelssäure enthält meist nur 70 % HNO_3, hat das spezifische Gewicht 1,42 und siedet, ohne sich zu zersetzen, bei 121°. Sie hat die Eigentümlichkeit, die tiefblaue Indigolösung zu einer gelblichen Verbindung zu oxydieren, sowie viele Stickstoff enthaltende Stoffe, namentlich solche tierischen Ursprungs, wie Haare, Federn, Wolle, Seide und die Haut, gelb zu färben. Sie läſst sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischen. Ist die Säure sehr verdünnt worden, so kann sie durch Destillation wieder auf 70 % konzentriert werden, da anfangs reines Wasser übergeht, bis mit der allmählichen Steigerung des Siedepunkts auf 121° die 70prozentige Säure übrig bleibt. Weiter kann man aus dieser Säure die **wasserfreie Salpetersäure** durch Mischen mit gröſseren Mengen Schwefelsäure und Destillieren des Gemisches im Vakuum als eine farblose, rauchende, bei 86° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,55 erhalten, die sich aber leicht, schon am Sonnenlicht, zersetzt. Selbst die 90prozentige Säure, die zur Fabrikation gewisser Sprengmittel dient, ist äuſserst gefährlich und darf nur mit besonderen Feuerzügen transportiert werden.

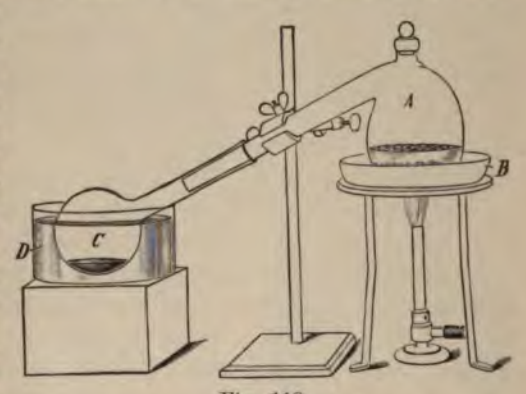


Fig. 110.
Darstellung der Salpetersäure.

Destilliert man die 100prozentige Salpetersäure mit Phosphorpentoxyd, dem kräftigsten Wasser entziehenden Mittel, so ergibt sich das **Anhydrid** der Salpetersäure, das **Stickstoffpentoxyd** N_2O_5

$$2HNO_3 - H_2O = N_2O_5$$

als eine Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu farblosen Krystallen erstarrt, aber sich leicht zersetzt.

Wenn man die Dämpfe der Salpetersäure durch ein stark erhitztes Porzellanrohr leitet, so zerfallen die Molekeln nach der Gleichung:

$$4HNO_3 = 4NO_2 + 2H_2O + O_2.$$

Das tiefbraun gefärbte **Stickstoffdioxyd** NO_2 vereinigt sich in einer an das Porzellanrohr angelegten, gekühlten Vorlage mit dem Wasser zu einem grünen Gemisch von Salpetersäure HNO_3 und **salpetriger Säure** HNO_2 nach der Gleichung:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_3 + HNO_2,$$

während sich der Sauerstoff in einer pneumatischen Wanne auffangen läfst. Dieselbe Zersetzung erfährt ein Teil der Salpetersäure, wenn in den gufseisernen Zylindern der Fabriken das Gemisch von 2 Molekeln Natriumnitrat mit nur 1 Molekel konzentrierter Schwefelsäure der Destillation bei erhöhter Temperatur unterworfen wird. Das Destillat stellt dann eine 70 prozentige Salpetersäure dar, welche rot ist und rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd ausstöfst, von denen grofse Mengen in der Säure gelöst sind (rauchende Salpetersäure).

Infolge ihres aufserordentlich hohen Gehalts an Sauerstoff und ihrer leichten Zersetzbarkeit ist die konzentrierte Salpetersäure ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. So verbrennt die Kohle unter lebhafter Lichterscheinung, wenn man sie zum Glimmen erhitzt und in rauchende Salpetersäure untertaucht. Setzt man ein mit dieser Säure gefülltes Schälchen in ein gröfseres Gefäfs und fügt in kleinen Portionen Terpentinöl hinzu, so wird letzteres entzündet und verbrennt sehr rasch unter Bildung einer grofsen Flamme (Fig. 111).


Fig. 111.
Terpentinöl und rauchende Salpetersäure.

Höchst merkwürdig, aber für die moderne Sprengstoffgewinnung sehr wichtig ist das Verhalten der durch Vermischung mit Schwefelsäure möglichst wasserfrei zu machenden Salpetersäure gegen gewisse organische Verbindungen. Diese werden nicht verbrannt, bleiben überhaupt äufserlich unverändert. Der Vorgang erfolgt bei der Baumwolle $C_6H_{10}O_5$ nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + 3\,HNO_3 = C_6H_7O_2(NO_3)_3 + 3\,H_2O.$$

Es entsteht Schiefsbaumwolle, deren Molekeln sowohl die Träger brennbarer Elemente (C und H) als auch des zur Verbrennung der letzteren erforderlichen Sauerstoffs sind und daher bei ihrer Zersetzung kräftige Sprengwirkungen ausüben.[1])

Durch die Neutralisation der Salpetersäure mit Basen entstehen die Salze der Salpetersäure, welche Nitrate heifsen. Sie sind in Wasser sämtlich löslich, können also durch eine Fällungsreaktion nicht erkannt werden. Aber sie erweisen sich als Salze der Salpetersäure durch die Entfärbung des Indigos auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure. Auch dadurch offenbaren sie ihre Abstammung, namentlich die Nitrate der Alkalimetalle, dafs sie auf Grund ihres Sauerstoffreichtums intensive Verbrennungserscheinungen veranlassen können. Auf trocknes, in eine Schale eingedrücktes Kaliumnitrat, den gewöhnlichen Kalisalpeter, lege man ein Stückchen abgetrockneten Phosphor. Nach dem Anzünden verbrennt er mit einem Glanz, wie wenn er sich in reinem

1) Näheres s. Sprengstoffe.

aerstoffgase befände. Ist der Salpeter mit Kohle und Schwefel innig ge-
.scht, so verläuft die Verbrennung nach der Zündung explosionsartig.
Schiefspulver.)

Die Nitrate der Schwermetalle stellt man dar, indem man deren Oxyde
er Karbonate in Salpetersäure löst; z. B.

$$CuO + 2H^{\cdot}(NO_3)' = Cu^{\cdot\cdot}(NO_3)_2'' + H_2O.$$

iese Wirkung der Salpetersäure wird auch bei der Oberflächenreinigung der
etalle verwertet. (Beizen des Messings und Kupfers.)

Jenes Lösungsvermögen der Salpetersäure erstreckt sich aber auch auf
ie Metalle selbst, und in dieser Hinsicht zeigt die Salpetersäure ein eigen-
rtiges, auf ihre leichte Zersetzbarkeit begründetes Verhalten. Nach dem
rade ihrer Oxydierbarkeit lassen sich die Metalle in eine bestimmte Reihe
rdnen (S. 11). Dieselbe Reihe halten sie auch inne bei ihrer Löslichkeit in
äuren. Viele lösen sich in den verdünnten Säuren, und zwar in der Weise,
laſs ihre Atome den Wasserstoffionen der Säuren die positiven Ladungen
ntziehen und selbst in den Ionenzustand übertreten:

$$Zn + H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = Zn^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + H_2.$$

Aber diese Lösungstension oder dieses Ionisierungsbestreben
er Metalle ist verschieden, je nach ihrer Stellung in der Reihe:

a) K, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Pb

ıd nimmt ab vom Kalium nach dem Blei. Letzteres vermag eben noch die
'asserstoffionen zu verdrängen. Dagegen sind hierzu die Metalle

b) Bi, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

cht mehr fähig und deshalb in verdünnten Säuren unlöslich. — Indessen macht
e Salpetersäure eine Ausnahme. Sie löst nicht nur die Metalle jener Gruppe
, sondern (mit Ausnahme des Platins und Goldes) auch die Metalle der
ruppe b), indem einige ihrer Molekeln vermöge ihres Sauerstoffs die Wasser-
offionen anderer Molekeln zu Wasser oxydieren und sie so zur Abtretung
r positiven Ladungen an jene Metalle zwingen. Aufserdem werden diese Vor-
nge durch diejenige Wärme unterstützt, die sich mehr und mehr durch die
xydation des Säurewasserstoffs entwickelt. Demnach wird bei der Einwirkung
r Salpetersäure auf die Metalle nicht Wasserstoff frei, sondern es treten gas-
rmige Oxyde des Stickstoffs auf, welche ärmer an Sauerstoff sind als das
ıhydrid N_2O_5. Die Natur dieser Oxyde hängt von dem Metall und der
onzentration und Temperatur der Säure ab. Ist freilich die Salpetersäure
hr verdünnt, so verliert sie das ihr charakteristische Oxydationsvermögen
ıd vermag nur noch, wie die anderen Säuren, die Metalle der ersten Gruppe
ter Wasserstoffentbindung zu lösen.

Von besonderem Interesse ist die Wirkung der Salpetersäure gegen das
ıpfer. Auf dem Boden der zweihalsigen Flasche A (Fig. 112) befinden sich
ter einer dünnen Schicht Wasser Kupfergranalien. Aus dem Hahntrichter
lasse man konzentrierte (70 prozentige) Salpetersäure hinzufliefsen und fange
Zylinder D das durch C entweichende, farblose, in Wasser unlösliche Gas
. Letzteres ist

Stickstoffoxyd NO.

Seine Bildungsweise wird durch folgende beiden Gleichungen erläutert:

$$3\,Cu + 6\,H^{\cdot}(NO_3)' = 3\,Cu^{\cdot\cdot}(NO_3)_2'' + 6\,H$$

$$6\,H + 2\,HNO_3 = 4\,H_2O + 2\,NO.$$

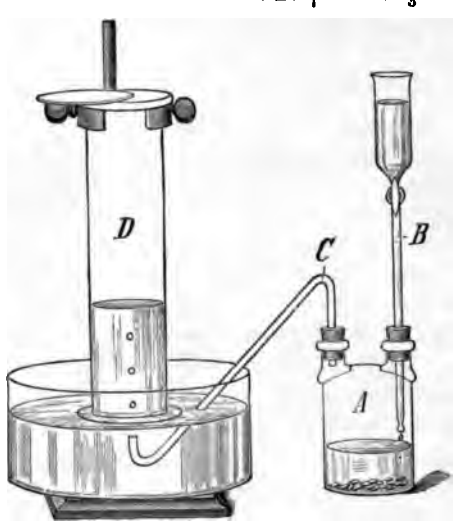


Fig. 112.
Darstellung des Stickstoffoxyds.

Das farblose Stickstoffoxyd vermag die Verbrennung gewisser Stoffe zu unterhalten, unter denen sich der Schwefelkohlenstoff auszeichnet. Die kleine, nach Art eines Daniellschen Hahnes gebaute Lampe Fig 113 enthält in dem zylindrischen Blechgefäß Asbest, welcher mit Schwefelkohlenstoff übergossen ist. Letzteren zünde man an und leite durch die den Boden des Gefäßes durchsetzende und bis zum oberen Rand reichende Röhre Stickstoffoxyd. Die Schwefelkohlenstoffflamme nimmt nunmehr eine intensiv blaue Färbung an und vermag kräftige photographische Wirkungen hervorzubringen.

Besonders hervorzuheben ist das Vermögen des Stickstoffoxydes, die Sauerstoffmolekeln in Atome zu spalten und sich mit je einem derselben zu dem braunen

Stickstoffdioxyd NO_2

zu vereinigen $2\,NO + O_2 = 2\,NO_2$.

Sobald also das farblose Stickstoffoxyd an die Luft kommt, bräunt es sich. Diese Erscheinung ist schon bei kleinen Mengen erkennbar. Eine Flüssigkeit erweist sich also als Salpetersäure, wenn beim Hinzufügen brauner Kupferspäne braune Dämpfe auftreten; und liegt ein Nitrat vor, so entstehen die Dämpfe ebenfalls, wofern erst durch Schwefelsäure die Salpetersäure frei gemacht wird.

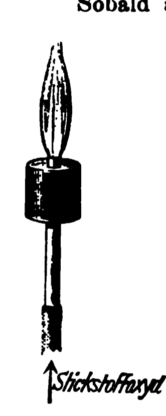


Fig. 113.
Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs in Stickstoffoxyd.

Wie die Salpetersäure, so zersetzen sich auch die Nitrate der Schwermetalle in der Hitze unter Bildung von Stickstoffdioxyd:

$$2\,Pb\,(NO_3)_2 = 4\,NO_2 + 2\,Pb\,O + O_2.$$

Das Stickstoffdioxyd hat die Eigentümlichkeit, beim Abkühlen seine Farbe nach und nach zu verlieren und sich schließlich zu einer farblosen Flüssigkeit zu verdichten. Durch Messungen des spezifischen Gewichts des Gases bei verschiedenen Temperaturen hat sich ergeben, daß den Molekeln in höherer Temperatur die Formel NO_2, in tieferer Temperatur dagegen die Formel N_2O_4 zukommt, und daß die braune Farbe nur eine Eigenschaft der ersteren ist. Man hat diese Erscheinung Polymerisation genannt und sagt: Der Stoff N_2O_4 ist ein Polymer des Stoffes NO_2.

Kühlt man ein Gemisch gleicher Volumen Stickstoffdioxyd und Stickstoffoxyd bis 20° ab, so ergibt sich eine grüne Flüssigkeit,

Stickstofftrioxyd N_2O_3

Sie ist das Anhydrid der

salpetrigen Säure HNO_2

eide Verbindungen sind sehr unbeständig. Stabiler sind die Salze der salpetrigen äure. Sie heifsen Nitrite.

Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur reagiert das Stickstoffdioxyd NO_2 nach der Gleichung:

$$H_2O + 3\,NO_2 = 2\,HNO_3 + NO.$$

Demgemäfs bleibt von je drei Volumen Stickstoffdioxyd 1 Volumen Stickstoffoxyd übrig, und da sich letzteres durch Hinzufügung eines Volumens Sauerstoff wieder in Stickstoffdioxyd überführen läfst, so kann schliefslich das gesamte Gas in Salpetersäure verwandelt werden. Dies läfst sich durch den Versuch Fig. 112 bestätigen, indem man zu dem mit Stickstoffoxyd gefüllten Zylinder D nach und nach Sauerstoff hinzutreten läfst. Die Erscheinungen haben insofern eine Bedeutung, als sie die Entstehung der Salpetersäure in der Luft während des Gewitters erklären, bei welchem sich das Stickstoffdioxyd unter der Mitwirkung des Blitzes bildet. Folgender Versuch wird diese wichtigen Vorgänge erläutern. In den Tuben BB des 2 *l* grofsen, Luft enthaltenden Kolbens A (Fig. 114) sind mittels eingeschliffener Glasstöpsel zwei Elektroden aus dickem Messingdraht befestigt, zwischen deren 3 cm voneinander entfernten Enden mit Hilfe eines Induktionsapparats ein dauernder Funkenstrom unterhalten wird. Die hierdurch erregten elektrischen Schwingungen spalten die Stickstoff- und Sauerstoffmolekeln der Luft des Kolbens A und fügen ihnen diejenige Energiemenge im Betrage von 7650 cal hinzu, welche die Entstehung des endothermischen braunen Stickstoffdioxyds $(N, O_2) = -7650$ cal voraussetzt. Da hierbei ferner eine Volumenkontraktion eintritt, so mufs nach dem Abkühlen des Kolbens A durch den Hahn F, der im Tubus E befestigt ist, aus dem Gefäfs G das durch Lackmus schwach blau gefärbte Wasser emporsteigen. Leitet man bei D langsam etwa 2 bis 3 *l* Luft (am besten solche, welche mit dem gleichen Volumen Sauerstoff gemischt ist) ein, während das gebräunte Gas in G austritt, so wird schliefslich die Lackmuslösung gerötet. Der Versuch führt also die Synthese der Salpetersäure vor.



Fig. 114.
Synthese der Salpetersäure.

Die Salpetersäure hat auch den Namen Scheidewasser. Sie wurde früher zur Trennung des in der Säure nicht löslichen Goldes aus Legierungen mit Silber oder Kupfer gebraucht. Gold und ebenso das Platin lösen sich in heifser Salpetersäure auf, falls man ihr Salzsäure hinzufügt. Dieses Säuregemisch heifst

Königswasser. Seine Wirkung besteht darin, daſs der Sauerstoff der Salpetersäure die Wasserstoffionen des Chlorwasserstoffs oxydiert, und daſs die positiven Ladungen dieser Ionen jenen Edelmetallen überlassen werden.

$$HNO_3 + 3\,H^{\cdot}Cl' + Au = Au^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3''' + NO + 2\,H_2O.$$

Das Verhalten des Ammoniumnitrats $NH_4 \cdot NO_3$ in der Hitze führt noch zu einem fünften Oxyd des Stickstoffs. Erhitzt man dieses Salz, welches man durch Neutralisation der Lösungen des Ammoniaks und der Salpetersäure und Abdampfen des Wassers leicht erhalten kann, in einer mit einer Vorlage versehenen Retorte ganz allmählich, so schmilzt es und entwickelt bei 230° ein farbloses Gas, welches man über warmem Wasser auffangen kann. In der Vorlage wird Wasser kondensiert. Die Zersetzungsgleichung lautet:

$$NH_4 \cdot NO_3 = N_2O + 2\,H_2O.$$

Das Gas heiſst

Stickstoffoxydul N_2O.

Auch diese Verbindung ist endothermisch, zerlegt sich also leicht in ihre Bestandteile, und so kommt es, daſs z. B. der Phosphor in diesem Gase fast mit demselben Glanz verbrennt als im Sauerstoff.

Beim Einatmen löst es sich im Blute und macht dadurch den Körper für kurze Zeit bewuſstlos. Es dient daher bei Zahnoperationen (unter der Bezeichnung Nitrooxygengas) als Anästhetikum. Da es aber den Atmungsvorgang als solchen nicht zu unterhalten vermag, so ist beim Anästhetisieren dem Stickstoffoxydul soviel Sauerstoff beizumischen, als zum Atmen nötig ist.

Die in diesem § vorgeführten Stickstoffverbindungen mögen übersichtlich zusammengestellt werden:

1. Stickstoffoxydul N_2O, $\overset{III}{N}=\overset{III}{N}$ (beide N an O gebunden)
2. Stickstoffoxyd NO, $-\overset{III}{N}=O$
3. Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3, $O=\overset{III}{N}-O-\overset{III}{N}=O$
4. Stickstoffdioxyd NO_2, $-\overset{V}{N}{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O}}$
5. Salpetersäureanhydrid N_2O_5, $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{\diagdown\!\!\!\diagup}\overset{V}{N}-O-\overset{V}{N}{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O}}$
6. salpetrige Säure HNO_2, $O=\overset{III}{N}-O-H$
7. Salpetersäure HNO_3 $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}{\diagdown\!\!\!\diagup}\overset{V}{N}-O-H$

Diese Verbindungen bieten also ein vorzügliches Beispiel für **das Gesetz der multiplen Proportionen** (S. 24). Nach den Konstitutionsformeln ist das Stickstoffatom entweder als dreiwertig, wie im Ammoniak, oder als fünfwertig aufzufassen. In den Formeln NO und NO_2 bleibt eine Valenz ungesättigt, wenn man nicht das Stickstoffatom zwei- bezw. vierwertig gelten lassen will.

Aufgaben:

95. Wieviel kg Kalisalpeter sind erforderlich, um 5 kg einer 30 prozentigen Salpetersäure darzustellen?

96. Wieviel g einer 68 prozentigen Salpetersäure erhält man aus 1 kg Natronsalpeter, und wieviel prozentig mufs die verwendete Schwefelsäure sein, wenn sie gerade das zur Verdünnung der Salpetersäure nötige Wasser liefern soll?

97. Wieviel Prozent Sauerstoff enthält die reine Salpetersäure?

98. Wieviel g einer 24,9 prozentigen Salpetersäure (sp. Gew. 1,152, 15°) mufs man abwägen, um 1 *l* Normalsäure zu erhalten, und wieviel ccm Wasser sind zuzufügen?

99. 2 kg einer 32,1 prozentigen Salpetersäure sind mit wieviel kg Wasser zu versetzen, damit die Säure 20,8 prozentig wird, und wieviel kg dieser Säure erhält man?

100. Man will 2,5 kg einer 10,2 prozentigen Salpetersäure darstellen. Wieviel kg einer 30,7 prozentigen Säure mufs man anwenden, und wieviel kg Wasser sind zuzusetzen?

101. Wieviel *l* einer 27,8 prozentigen Salpetersäure (spez. Gew. 1,171 bei 15°) mufs man mit Wasser verdünnen, wenn man 5 *l* einer 14 prozentigen Säure (spez. Gew. 1,083 bei 15°) erhalten will?

102. Wieviel g einer 70 prozentigen Salpetersäure braucht man, um 100 g Kupfer zu lösen, und wieviel *l* Stickstoffoxyd entstehen hierbei im Normalzustand?

103. Wieviel *l* Stickstoffoxydul von 20° und bei 750 mm Barometerstand erhält man aus 100 g Ammoniumnitrat?

104. Bei 50° und 498 mm Druck wiegen 22,4 *l* Stickstoffdioxyd 62 g. In welchem Volumenverhältnis stehen die Molekeln NO_2 und N_2O_4?

105. Nach welcher Gleichung verbrennt das Gemisch von Schwefel und Kaliumnitrat zu Kaliumsulfat, Schwefeldioxyd SO_2 und Stickstoff?

106. Nach welcher Gleichung verbrennt das Gemisch von Kohle und Kaliumnitrat zu Kaliumkarbonat, Kohlendioxyd und Stickstoff?

107. Nach welcher Gleichung entbindet das Chlor beim Einleiten in eine Ammoniaklösung Stickstoff unter Bildung von Salmiak?

Der Schwefel und seine Verbindungen.

§ 32.

Der Schwefel, Sulfur, S = 32,06.

Der von alters her bekannte Schwefel kommt gröfstenteils in Form von Stangen oder Barren in den Handel. Er ist eine geschmack- und geruchlose, hellgelbe und fettglänzende, harte, aber sehr spröde, und daher leicht pulvrisierbare Masse vom spezifischen Gewicht 2,07. Er ist ein Nichtleiter der Elektrizität und wird beim Reiben negativ elektrisch (Otto von Guericke, Magdeburg,

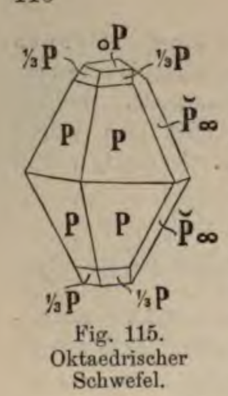


Fig. 115.
Oktaedrischer
Schwefel.


Fig. 116.
Prismatischer
Schwefel.

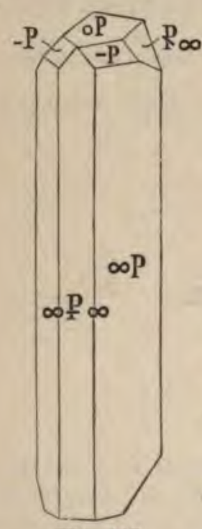


Fig. 117.
Einzelner Krystall
des monosymmetri-
schen Schwefels.

17. Jahrhundert). Wegen dieser Eigenschaften wu
lange Zeit für ein Harz gehalten. In Wasser
unlöslich. In Schwefelkohlenstoff löst er sich in
unbeträchtlichen Mengen auf (in 100 g Schwefelk
stoff 30 bis 40 g Schwefel bei gewöhnlicher Tempe
Beim Verdunsten des Lösungsmittels scheiden sich
sichtige, bernsteingelbe, das Licht stark brechende,
bische Oktaeder aus (Fig. 115). Auch der Ha
schwefel besteht aus solchen Krystallen, nur sind sie
und unvollkommen. Auf diesen Zustand, den man
stallinisch nennt, und auf die ungleichmäſsige
dehnung beim Erwärmen ist es zurückzuführen, da
Schwefel, wenn man ihn einige Zeit in der Hand
ein knisterndes Geräusch hören läſst. Durch Er
kommt der oktaedrische Schwefel schon bei 114°
Schmelzen und stellt dann eine hellbraune Flüssigkei
die sich leicht gieſsen läſst und wieder zu einer
gelben krystallinischen Masse erstarrt (Abgüsse vo
daillen). Fügt man dem schmelzenden Schwefel orga
Stoffe, z. B. pulvrisierten Zucker zu, so nimmt e
schön schwarze Farbe an.

In einem Becherglase schmelze man nach und
unter Umrühren und Vermeidung einer Temperaturerh
eine gröſsere Menge Schwefel, lasse sie dann abkühle
eben eine dünne Decke entstanden ist, durchbohre le
an mehreren Stellen und gieſse den noch flüssigen
des Schwefels in kaltes Wasser, in welchem er z
gewöhnlichen krystallinischen spröden Form erstarrt
Becherglas aber beobachtet man nach sorgfältiger I
teilung desselben eine groſse Zahl dunkelgelber,
glänzender, in Schwefelkohlenstoff löslicher, spieſsa
etwas biegsamer Krystalle (Fig. 116). Diese Prism
hören dem monosymmetrischen Krystallsystem an (Fig.
haben das spezifische Gewicht 1,96 und schmelzen e
120°. Aber sie sind nur haltbar oberhalb der Temp
von 96°. Unterhalb dieser Grenze werden sie he
undurchsichtig und spröde, indem sie in ein Aggregat
bischer Oktaeder übergehen. Es gibt noch andere
stallformen des Schwefels. Er bietet daher ein Beispi
Polymorphismus dar.

Erhitzt man den Schwefel über seinen Schmelz
hinaus, so wird seine Farbe immer dunkler. Auſs
verändert sich die geschmolzene Masse in der Weise
sie von 220° an zähflüssig ist, und man sogar d
fäſs einige Zeit umkehren kann, ohne ein Ausflieſsen
zunehmen. Von 300° an wird der Schwefel

dünnflüssig. Bei 448° siedet er und bildet einen braunschwarzen Dampf, welcher sich bei schneller Abkühlung zu einem lockeren gelben Pulver verdichtet (Sublimation), aber sich unter allmählicher Abnahme der Temperatur zu einer Flüssigkeit kondensiert (Destillation), welche die beim Erhitzen des Schwefels beobachteten Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge erkennen läfst. Durch den Apparat Fig. 118 kann man das Sublimieren und Destillieren des Schwefels vorführen. In der Retorte A wird der Schwefel stark erhitzt. C ist ein Schirm, durch welchen eine Entzündung des Schwefels an der Flamme des Brenners verhütet werden soll. Die in dünnem Strahl den Retortenhals verlassende Flüssigkeit, welche nahezu den zähflüssigen Zustand darstellt, fliefst langsam in das kalte Wasser des Becherglases B. Unter diesen Umständen geht der Schwefel in eine bräunliche, fadenziehende, elastische Masse über, welche, wie Gummi, amorph ist, also keine ebenen Spaltungsflächen aufweist und beim Erhitzen ganz allmählich flüssig wird, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt erkennen zu lassen. In Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich. Nach wenigen Tagen hat sie indessen das Wesen des oktaedrischen Schwefels vollständig wieder angenommen.

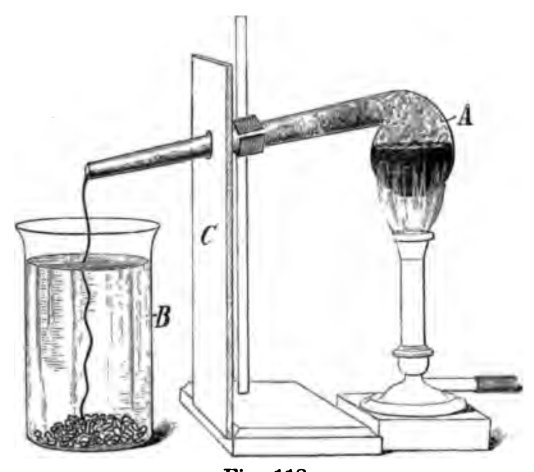


Fig. 118.
Sublimation und Destillation des Schwefels.

Demnach vermag der Schwefel in verschiedenen allotropischen Modifikationen (s. Ozon S. 69), sowohl in fester wie in flüssiger Gestalt, aufzutreten. Aber ihre Existenz ist an bestimmte Temperaturen gebunden. Andernfalls verwandeln sie sich sämtlich unter Änderung ihres Energieinhaltes in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Form des oktaedrischen Schwefels. Wahrscheinlich sind jene Modifikationen auch durch eine bestimmte Anzahl von Atomen in ihrer Molekel bedingt. Erst bei 1000° wiegen 22,4 *l* Schwefeldampf (auf den Normalzustand bezogen) 64,12 g, so dafs die Molekeln S_2 sind. Dagegen sind die Molekeln beim Siedepunkt achtatomig und zerfallen nach und nach mit der Steigerung der Temperatur in zweiatomige.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Schwefel auch in chemischer Beziehung beständig. Er kann gleich einem Edelmetall lange Zeit an der Luft liegen, ohne dafs eine Änderung seines Stoffes wahrzunehmen ist; kommt er doch auch in gediegener Form d. h. als Element in der Natur vor. Trotzdem geht er nach einer mehr oder minder grofsen Zufuhr von Wärme mit fast allen anderen Elementen chemische Verbindungen ein, und zwar vielfach unter den Erscheinungen der Verbrennung. Dafs er sich bei 260° in Anwesenheit von Sauerstoff entzündet und je nach der Reinheit des letzteren mehr oder weniger

lebhaft mit blauer Flamme zu dem gasförmigen Schwefeldioxyd SO_2 (ungenaue weise „Schwefelgas" genannt) verbrennt, haben die Versuche S. 16 berei bewiesen. Da die Verbrennung des Schwefels unter Bildung einer Flamm lediglich in dem chemischen Vorgang der Verbindung des Schwefeldampfs mi Sauerstoff besteht, so mufs auch umgekehrt der Sauerstoff eine Flammen erscheinung zeigen, wenn er in dünnem Strom dem Schwefeldampf zugeführ wird. Im Reagensglas A (Fig. 119) wird aus Kaliumchlorat Sauerstoff ent wickelt und durch die Röhre B in das gröfsere Reagensglas C geleitet, i welchem Schwefel zum Sieden gebracht wird. In dem dunklen Schwefeldamp erscheint plötzlich unter explosionsartigem Knall die Sauerstoffflamme D, währen bei E der Schwefeldampf an der Luft verbrennt. Ist der Schwefel rein, so bleib in C kein Rückstand.

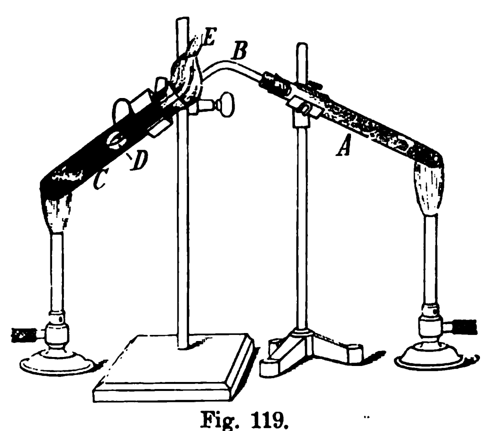


Fig. 119.
Sauerstoffflamme im Schwefeldampf.

Auch sind § 2 die Versuche beschrieben, nach welchen sich de Schwefel mit verschiedenen Metallen unter Glüherscheinung vereinigt. Diese Verbindungen, welche je nach ihrem Schwefelgehalt Sulfüre oder Sulfide heifsen, kommen wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser in der Natur vor und sind im allgemeinen die zur Gewinnung der Metalle wichtigsten Erze. Diese sind gegenüber den Metallen sehr spröde. Man teilt sie nach ihrer Farbe und ihrem Glanz in Kiese (Eisenkies FeS_2), Glanze (Bleiglanz PbS) und Blenden (Zinkblende ZnS) ein. Selbst die edleren Metalle, wie Quecksilber und Silber, deren Oxyde wenig stabil sind, liefern in ihren Sulfiden wichtige Schwefelerze. Verbindet sich doch das Silber schon bei längerer Berührung direkt mit dem Schwefel, während es vom Sauerstoff nicht angegriffen wird.

Auch lösliche Sulfide kommen in der Natur vor, nämlich Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide, und zwar in den Schwefelquellen, von denen die von Aachen, Nenndorf und Aix-les-Bains in Savoyen die bekanntesten sind. Der Schwefelwasserstoff H_2S entsteht, wie das Wasser, direkt aus seinen Elementen, wenn man Wasserstoff durch die Kugelröhre A (Fig. 120), in welcher etwas Schwefel zum Sieden erhitzt ist, leitet. Während der blofse Wasserstoff die im Kelch B befindliche Bleinitratlösung unverändert läfst, gibt sich der Schwefelwasserstoff, abgesehen von seinem üblen Geruch, dadurch zu erkennen, dafs er in letzterer eine schwarze Fällung hervorruft. Auch die Sulfide, z. B. Bleisulfid, geben beim Erhitzen im Wasserstoffstrom Schwefelwasserstoff, werden also in ähnlicher Weise wie die Oxyde zu Metall reduziert. Sehr glänzend verläuft die Verbrennung des Natriums zu Natriumsulfid Na_2S, wenn man brennende Natrium in einen Kolben, in welchem Schwefel lebhaft siedet, einsenkt.

Gediegenen Schwefel findet man in den Solfataren und Kratern d

Vulkane. Hier scheidet er sich durch die gegenseitige Einwirkung des Schwefeldioxyds und Schwefelwasserstoffs, welche beide infolge der vulkanischen Tätigkeit aus der Erde hervordringen, nach der Gleichung:

$$SO_2 + 2\,H_2S = 3\,S + 2\,H_2O$$

ab.

Wahrscheinlich sind auf dieselbe Weise auch die Schwefellager Siciliens entstanden. Sie bilden die Hauptquelle alles Schwefels. Dieser kommt hier in einer 30 bis 40 m mächtigen Schicht gemischt mit einer aus Kalkstein und Gips bestehenden und 60 bis 80 % des Erzes betragenden Gangart vor. Von letzterer wird er in Sicilien in den Calcaronen (Fig. 121) durch Ausschmelzen (Aussaigern) getrennt. Diese Vorrichtungen sind nach Art der Kohlenmeiler angelegt.

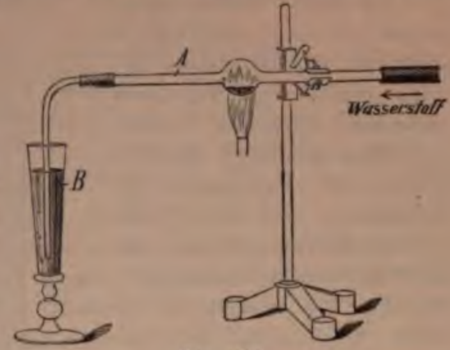


Fig. 120.
Synthese des Schwefelwasserstoffs.

Auf der schrägen Sohle B des ringförmigen Gemäuers A werden die Erzstücke so aufgebaut, dafs die Luftkanäle D freibleiben, und dann mit einer Decke E, die aus ausgeschmolzenem Gestein besteht und mehrere Öffnungen enthält, bedeckt. Alsdann wirft man in die Kanäle D brennendes Stroh. Ein Teil des Schwefels entzündet sich und verbrennt. Die hierzu nötige Luft tritt unten durch die spaltförmigen Öffnungen C[1]) an der rechten Seite des Gemäuers ein. Hat die Wärme, welche beim Verbrennen des Schwefels frei wird, die gesamte Erzmasse genügend erhitzt, so werden die Spalten C und die Löcher in E geschlossen. Der Schwefel schmilzt aus dem Erz heraus und fliefst aus den nach einiger Zeit wieder zu öffnenden Spalten C in den Sammelbehälter F.



Fig. 121.
Calcaroni.

Dieser mit 2 % Verunreinigungen behaftete Rohschwefel wird durch Destillation raffiniert. Durch die Feuerung A (Fig. 122) wird in der gufseisernen Retorte B der Rohschwefel zum Sieden erhitzt, nachdem er im Schmelzkessel C, von wo er beim Anheben des Ventils D durch das Rohr E nach B gelangt, vorgewärmt ist. Die Schwefeldämpfe ziehen in die 500 bis 1000 cbm grofse Kondensationskammer F ab und verdichten sich dort an den Wänden zu den schneeartigen Schwefelblumen, falls die Temperatur 115° nicht erreicht. Bei beschleunigtem Arbeiten aber wird die Kammer heifser; der Schwefel sammelt sich in flüssiger Gestalt am Boden an, wird nach Eintreibung des konischen Stopfens G über die Rinne H abgelassen und in

1) Der Buchstabe fehlt in der Figur.

hölzerne, konische Formen gegossen, in denen er zu **Stangenschwefel** erstarrt, oder es werden ganze Fässer mit demselben gefüllt.

Im Jahre 1896 exportierte Sicilien 416 000 t Schwefel, der zumeist in Europa blieb, zum Teil nach Amerika verschickt wurde.

Man verwendet ihn **direkt** zur Fabrikation der Zündwaren und des Schiefspulvers (Schwarzpulvers). Die Schwefelblumen werden gröfstenteils, und zwar auf Grund ihres Gehalts an Schwefelsäure, im Weinbau zur Tötung des Pilzes der Traubenkrankheit verbraucht.

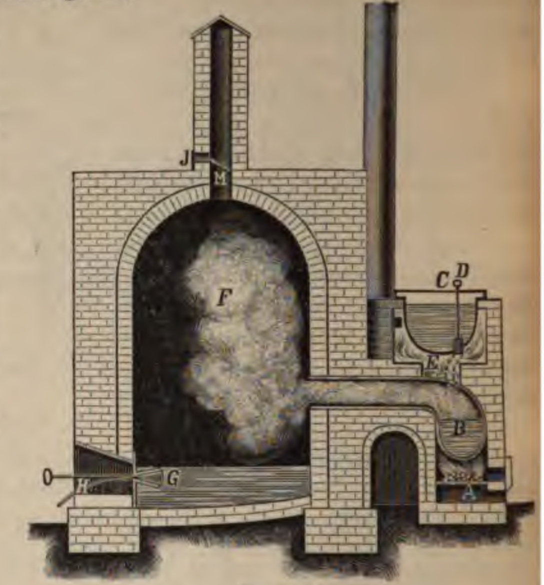


Fig. 122.
Schwefelraffinerie.

§ 33.

Der Schwefelwasserstoff H_2S.

Während das Eisen in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, liefert das Eisensulfid FeS unter diesen Umständen gleichsam geschwefelten Wasserstoff, den **Schwefelwasserstoff** H_2S:

$$FeS + 2\,H^{\cdot}Cl' = Fe^{\cdot\cdot}Cl_2'' + H_2S.$$

Dieser ist gegenüber dem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas. Daher bedient man sich zur Darstellung desselben der nämlichen Apparate, mittels deren Wasserstoff entwickelt wird (S. 30). Auch der Kippsche Apparat ist hierzu geeignet.

Das Schwefelwasserstoffgas verbrennt nach dem Anzünden mit blauer Flamme. An den Wänden eines Becherglases, welches über die Flamme gehalten wird, kondensiert sich Wasser, das nach Schwefeldioxyd riecht und sauer reagiert:

$$2\,H_2S + 3O_2 = 2\,H_2O + 2\,SO_2.$$

An einem Porzellanscherben, den man in die Flamme drückt, setzt sich ein Schwefelbelag ab. Folglich sind Wasserstoff und Schwefel Bestandteile des Schwefelwasserstoffs. Der Schwefelgehalt gibt sich auch dadurch zu erkennen, dafs sich die Wand eines engen, mit dem Gase gefüllten Zylinders beim Ver-

brennen des Gases mit einer gelben Schicht von Schwefel bedeckt, wodurch gleichzeitig gezeigt wird, daſs bei mangelhafter Luftzufuhr die Verbrennung einer brennbaren Verbindung des Wasserstoffs mit einem festen Element unter Ausscheidung des letzteren erfolgt.

Das Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 3 Volumen Schwefelwasserstoff auf, welcher aber in der Hitze vollständig wieder entweicht. Man muſs daher in der pneumatischen Wanne das Gas über warmem Wasser auffangen. Das Schwefelwasserstoffwasser reagiert schwach sauer und oxydiert sich am Sonnenlicht unter Ausscheidung von Schwefel:

$$2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S.$$

Noch leichter tritt die Zersetzung des Gases in der Luft bei Gegenwart von Metallen ein, weil letztere den Schwefel binden. Namentlich bedecken sich Gegenstände von blankem Blei, Kupfer, Messing oder Silber in Schwefelwasserstoff enthaltender Luft sehr bald mit schwarzen Sulfidüberzügen; man sagt, sie laufen an:

$$2\,H_2S + O_2 + 4\,Ag = 2\,H_2O + 2\,Ag_2S.$$

Im Gegensatz zu diesen Metallen bewahren ihre blanke Oberfläche die Metalle Aluminium, Gold und Platin. Man kann diese Erscheinungen demonstrieren, indem man die Metalle in Blattform auf eine Glasplatte bringt und mit dieser ein Gefäſs bedeckt, welches Schwefelwasserstoffwasser enthält (Fig. 123).



Fig. 123. Das Anlaufen der Metalle.

Leichter entstehen die Sulfide vieler Metalle (auch die von Gold und Platin), wenn man den Schwefelwasserstoff auf die Lösungen ihrer Salze einwirken läſst. Man gieſse Schwefelwasserstoffwasser in eine Lösung von Kupfersulfat:

$$Cu^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + H_2^{\cdot\cdot}S'' = Cu\,S + H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)''.$$

Es fällt ein schwarzer Niederschlag von Kupfersulfid, der nicht bloſs unlöslich ist in Wasser, sondern auch in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, andrenfalls er, wie aus jener Gleichung hervorgeht, überhaupt nicht entstehen könnte. Wie das Kupfersalz verhalten sich auch die Salze des Bleies, Silbers, Wismuts, Kadmiums, Quecksilbers, Goldes, Platins, Arsens, Antimons und Zinns. Die meisten der durch Schwefelwasserstoff hervorgerufenen Niederschläge der Sulfide dieser Metalle sind schwarz. Eine verdünnte Bleisalzlösung oder auch ein mit derselben getränktes Papier werden unter dem Einfluſs des Schwefelwasserstoffs intensiv schwarz und dienen daher als Erkennungsmittel des Gases. Andre jener Sulfide sind gelb, wie das Arsentrisulfid $As_2\,S_3$, oder rot, wie das Antimontrisulfid $Sb_2\,S_3$. Wegen der Unlöslichkeit aller der genannten Sulfide in verdünnter kalter Salz- oder Schwefelsäure können sie auch zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs nicht herangezogen werden.

Versetzt man eine Ferrosulfatlösung ($Fe\,SO_4$) mit Schwefelwasserstoffwasser, so kann das Ferrosulfid $Fe\,S$ nicht ausfallen, weil es sich in der Schwefelsäure, die im Prozeſs auftreten würde, wenn er so verliefe wie bei dem Kupfersulfat, gleich wieder unter Schwefelwasserstoffentbindung lösen würde. Sorgt man aber dafür, daſs keine freie Säure, also keine Wasserstoffionen $H^{\cdot}$ entstehen, so scheidet sich schwarzes Ferrosulfid aus. Jene Bedingung wird erfüllt,

wenn man die Ferrosulfatlösung mit Ammoniumsultidlösung $(NH_4)_2{}^{\cdot\cdot}S''$ v
die man durch Einleiten des Schwefelwasserstoffs in eine Ammoniaklösung
oder wenn man vor dem Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers der Fer
lösung Ammoniak zufügt. Die Gleichung lautet dann:

$$Fe^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + (NH_4)_2{}^{\cdot\cdot}S'' = FeS + (NH_4)_2{}^{\cdot\cdot}(SO_4)''.$$

Diese Eigenschaften hat das Eisen mit einer Gruppe von Metallen geme
zu denen Zink und Nickel gehören. Es sei bemerkt, dafs der Zinksulfid
schlag ZnS weifs ist, und dafs daher die mit zinkhaltigen Farben herges
Anstriche gegenüber den sich schwärzenden Bleifarben durch den Sch
wasserstoff der Luft keine Veränderung erleiden.

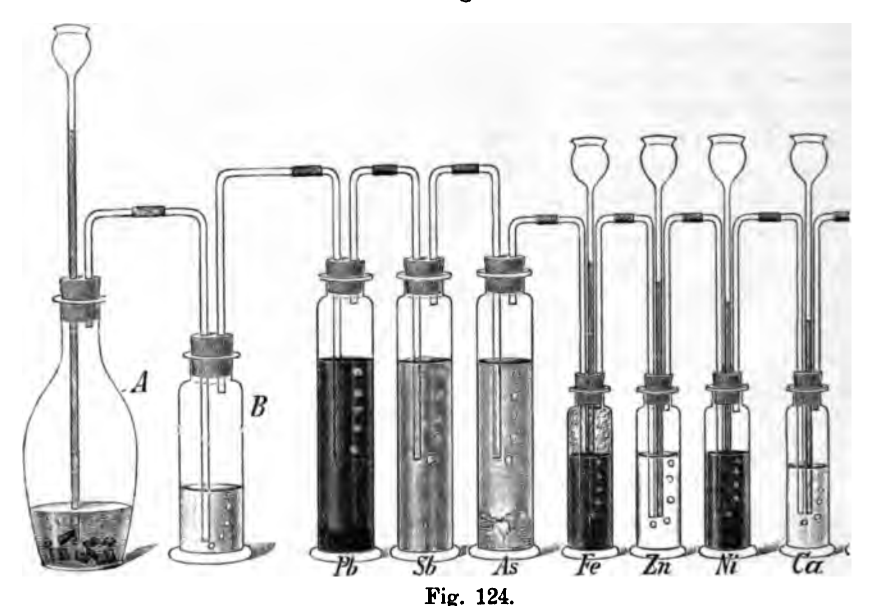


Fig. 124.
Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen die Lösungen der Salze der Metal

Drittens gibt es Metalle, z. B. Calcium und Kalium, deren Sulfide
in Wasser löslich sind. Die Lösungen ihrer Salze werden daher
durch Schwefelwasserstoff noch durch Ammoniumsulfid gefällt.

Das dreifache Verhalten der Lösungen der Metallsalze zum Sch
wasserstoff demonstriert der Apparat Fig. 124. Der in A entwickelt
in B gewaschene Schwefelwasserstoff wird durch acht Flaschen getrieben
denen die ersten drei Salze der ersten Gruppe, die nächsten drei Sal
zweiten Gruppe und die letzten beiden Salze der dritten Gruppe der M
enthalten. Die Trichterröhren dienen zum Eingiefsen der Ammoniakl

Der Schwefelwasserstoff ist demgemäfs ein Mittel, die Metalle gruppe
aus einem Gemisch ihrer Lösungen abzuscheiden und wird daher i
analytischen Chemie viel verwendet.

Wie der Stickstoff ist auch der Schwefel ein Bestandteil der Eiwe
stanzen und andrer Stoffe des Pflanzen- und Tierkörpers (Knoblauchöl,

Horn, Haare). Es gelingt leicht, den Schwefel im Eiweifs nachzuweisen. Man koche eine Eiweifslösung mit einer Bleilösung, die man erhält, wenn man 2 g Bleiacetat in Wasser löst, mit soviel Natronlauge versetzt, dafs sich der anfangs entstehende weifse Niederschlag eben wieder löst, und das Ganze auf 1,5 *l* verdünnt. Beim Kochen mit Eiweifs wird die Bleilösung geschwärzt, und hierdurch der Schwefel nachgewiesen. Man bediente sich früher der alkalischen Bleilösungen zum Färben weifser Haare, die nach der Dauer der Einwirkung jener Lösungen einen mehr oder weniger dunklen Farbenton annehmen.

Gleichwie nun bei der Fäulnis abgestorbener Organismen oder deren Abfallstoffe der Stickstoff als Ammoniak auftritt, so erscheint hierbei der Schwefel als Schwefelwasserstoff. Daher rührt der üble Geruch des faulenden Fleisches und der faulen Eier, sowie der Kloaken. Dieser Geruch macht sich dann um so mehr bemerkbar, wenn infolge der Beschränkung des Luftzutritts dem Schwefelwasserstoff die Möglichkeit genommen ist, sich an der Luft zu oxydieren. Da aber jenes Gas nicht blofs unangenehm von unserem Geruchsorgan empfunden wird, sondern auch giftig wirkt, insofern es Kopfschmerz und Übelkeit erregt, ja sogar schon bei 6 % Bewufstlosigkeit erzeugt, so ist es ein Gebot der Hygiene, den Schwefelwasserstoff, der schon in geringen Mengen auch durch Bleiacetatpapier zu erkennen ist, zu zerstören oder noch besser die Fäulnisherde aus der Nähe menschlicher Wohnungen zu beseitigen (Kanalisation, Rieselfelder). Zur Desodorisierung der Luft eignen sich die Salze der Schwermetalle (des Eisens und Mangans), besonders aber das Brom und das aus dem Chlorkalk mittels des Essigs auszutreibende Chlor. Brom und Chlor machen unter der Mitwirkung des Wasserdampfes der Luft ihre Ionisierungstendenz geltend und entbinden den Schwefel aus dem Gas:

$$H_2S + Cl_2 = 2H^{\cdot}Cl' + S.$$

Stellt man zwei gleich grofse Zylinder, von denen der eine mit Schwefelwasserstoff, der andere mit Chlor gefüllt ist, mit den Mündungen übereinander, so verschwindet der Geruch, ihre Wände belegen sich mit einer Schwefelschicht, und beim Öffnen der Zylinder unter Wasser ist die Absorption des Chlorwasserstoffs zu beobachten.

Aufgaben:

108. Wieviel kg 80prozentiges Schwefeleisen sind anzuwenden, um diejenige Menge Schwefelwasserstoff darzustellen, welche aus 1000 kg einer verdünnten Schwefelsäure das darin im Betrage von 0,01 % vorhandene Arsen als As_2S_3 fällen soll?

109. Eine Lösung enthält 2 % Kupfersulfat $CuSO_4$ und 1 % Silbernitrat $AgNO_3$. Wieviel *l* Schwefelwasserstoff von 18° und 763 mm Druck sind erforderlich, um die Metalle aus 2 kg jener Lösung zu fällen?

110. Die Luft eines Zimmers, welches 14 m lang, 8 m breit und 5 m hoch ist, enthalte 0,01 Gewichtsprozent Schwefelwasserstoff. Wieviel kg eines Chlorkalks von 35 % wirksamem Chlor würden zur Desodorisierung nötig sein?

§ 34.

Das Schwefeldioxyd, SO_2.

Das beim Verbrennen des Schwefels, also auch eines Schwefelhölzchens, entstehende Gas, welches durch seinen scharfen Geruch und seine Hustenreiz-

wirkung jedermann bekannt ist, ist das Schwefeldioxyd SO_2. 2 desselben wiegen 64,06 g und enthalten auf 32,06 g Schwefel genau 32 g Saue Folglich ist seine Formel SO_2. Da aber 32 g Sauerstoff auch den Raum von einnehmen, so darf sich das Volumen des sich mit dem Schwefel verbindenden S stoffs nicht ändern. In der Tat hat das Schwefeldioxyd dasselbe Volumen a verbrauchte Sauerstoff, denn wenn ma gut getrocknete, etwa 200 ccm grofse R von der Form Fig. 125, nachdem an deren etwa 1 g Schwefel angeschmolzen ist, Quecksilber mit trockenem Sauerstoff füll den Schwefel durch Erwärmen der Retort 260° zur Entzündung bringt, so zeig Quecksilber in der vertikalen Röhre nach völligen Abkühlen des Apparats dens Stand an als vor der Verbrennung.

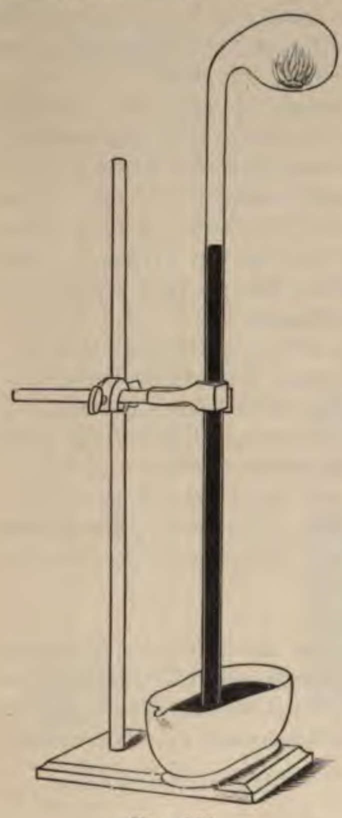


Fig. 125.
Beweis, dafs beim Verbrennen des Schwefels keine Änderung des Gasvolumens eintritt.

Aus dem Versuch S. 16 ging hervor, das Schwefeldioxyd vom Wasser kräftig a biert wird. 1 Volumen Wasser nimmt b wöhnlicher Temperatur bis zur Sättigun gefähr 40 Volumen Schwefeldioxyd auf, dasselbe aber beim Erhitzen wieder vollst ab. Diese Lösung rötet die blaue Lac lösung, enthält also Wasserstoffionen und eine Säure, nämlich die schweflige S H_2SO_3, welche in der Lösung in die $H^{\cdot}$ und $(HSO_3)'$ dissoziiert ist. Noch mel vom Wasser wird das Schwefeldioxyd von Lösung von Natriumkarbonat absorbiert:

$$Na_2^{\cdot\cdot}(CO_3)'' + 2\,SO_2 + H_2O = 2\,Na^{\cdot}(HS \\ + CO_2.$$

Fügt man dieser mit Schwefeldioxyd ges ten Natriumkarbonatlösung das gleiche lumen frischer Natriumkarbonatlösung hinz erhält man:

$$2\,Na^{\cdot}(HSO_3)' + Na_2^{\cdot\cdot}(CO_3)'' = 4\,Na_2^{\cdot\cdot}(S \\ + H_2O + CO_2.$$

Folglich existieren zwei Natriumsalze der schwefligen Säure, nämlich, da die Salze dieser Säure allgemein Sulfite nennt, das saure Natr sulfit $NaHSO_3$ und das neutrale oder normale Natriums Na_2SO_3. Die schweflige Säure ist also zweibasisch.

Das saure Natriumsulfit kommt in Gestalt einer konzentrierten Lau den Handel. Fügt man zu derselben tropfenweise konzentrierte Schwefel so entweicht Schwefeldioxyd, wie der Chlorwasserstoff aus dem Natriumch

$$2\,Na^{\cdot}(HSO_3)' + H_2SO_4 = Na_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2\,H_2O + 2\,SO_2.$$

Das Schwefeldioxyd mufs entweichen, weil ihm nicht die genügende Wasser zur Absorption geboten wird. Demnach ist jene käufliche Lau

iches Mittel zur Entwicklung von Schwefeldioxyd, zu welcher sich der t Fig. 112 S. 112 eignet.

ischt man eine Schwefeldioxydlösung mit soviel Schwefelwasserstoffwasser, ne Molekel Schwefeldioxyd auf 2 Molekeln Schwefelwasserstoff kommt, idet sich Schwefel aus, und das Gemisch ist geruchlos:

$$SO_2 + 2\,H_2S = 3\,S + 2\,H_2O.$$

ben Vorgang beobachtet man auch, wenn beide Gase direkt aufeinander . Abgesehen von der geologischen Bedeutung hat diese Erscheinung in praktisches Interesse, insofern man den dumpfen Geeuchter Zimmer und Keller durch Ausräuchern mit bren Schwefel (uraltes Verfahren des Desodorisierens) beseitigt. himmelpilze selbst, welche meistens jenen Geruch veransowie solche Keime, welche Gärungen und Krankheiten erwerden durch Schwefeldioxyd gröſstenteils zerstört. Auf erbrennen von Schwefel beruht daher auch ein Verfahren esinfektion. Um Weinfässer und Einmachebüchsen vor ebrauch keimfrei zu machen, läſst man in denselben elfäden (Baumwollfäden, die mit einer Schwefelschicht sind) verbrennen.

nderseits muſs man in Gegenden, in denen aus suln Erzen Metalle bereitet werden, einer Ausbreitung gröſsengen von Schwefeldioxyd in der Luft vorbeugen, da sonst getation, selbst Bäume, zu Grunde gehen.

ermag aber das Schwefeldioxyd die Lebensprozesse zu n, so kann es auch ein Feuer zum Erlöschen bringen. an eine Schale A (Fig. 126) mit brennendem Schwefel den mittels des Korkes C am Zylinder D befestigten r B, so erlöschen sofort die brennenden am Draht E chten Kerzen. Der Versuch erläutert, wie man einen steinbrand löscht.

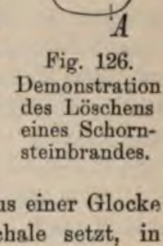


Fig. 126. Demonstration des Löschens eines Schornsteinbrandes.

berschüssiges Schwefeldioxyd entfärbt die gerötete Lackng. Eine Entfärbung erfolgt auch bei vielen andern ffen. Eine rote Rose, die man angefeuchtet und im Tubus einer Glocke t hat, wird weiſs, wenn man die letztere über eine Schale setzt, in durch brennenden Schwefel oder durch eine mit Schwefelsäure versetzte des sauren Natriumsulfits Schwefeldioxyd erzeugt wird. Aber der rote ff der Rose wird (falls das Schwefeldioxyd nicht zu lange einwirkte) beim hen in verdünnte Schwefelsäure wiederhergestellt, ein Beweis, daſs er öllig zerstört war, sondern mit dem Schwefeldioxyd nur eine farblose, leicht bare Verbindung gebildet hatte. In groſsem Maſse dient der Schwefel ie saure Natriumsulfitlauge zum Bleichen (Schwefeln) der Wolle, der der Federn, der Schwämme und der Strohhüte, sowie im kleinen zur ung von Heidelbeer- oder Weinflecken aus der Wäsche. Nach dem n sind die Objekte gehörig auszuwaschen, andernfalls der frühere Farbend wiederkehrt.

Eine andere wichtige Verwendung findet das Schwefeldioxyd in der Papierindustrie.

Bei dem enormen Bedarf an Papier reichen die Hadern bei weitem nicht mehr aus. Man verarbeitet daher aufser Stroh und Espartogras (aus Algier) besonders das Holz. Holz ist aus gröfstenteils inhaltlosen, mikroskopisch kleinen Zellen zusammengesetzt, deren Wände wesentlich aus der für die Papierbereitung nutzbaren Cellulose bestehen, jedoch noch bedeutende (bis 30%) Mengen Lignin enthalten, welches die Haltbarkeit und Lichtbeständigkeit des Papiers sehr beeinträchtigt. Zur Fabrikation besserer Papiere ist das Lignin zu entfernen. Dies geschieht, indem man die Holzspäne (besonders Fichtenholz) mit sauren Calciumsulfitlaugen, welche das Lignin lösen, längere Zeit kocht. Jene Laugen aber werden in den Cellulosefabriken gewonnen, indem man das durch Verbrennen des Schwefels erzeugte Schwefeldioxyd unten in Türme leitet, die mit Kalksteinen ($Ca\,CO_3$), über welche Wasser rieselt, ausgefüllt sind.

§ 35.

Die Schwefelsäure, $H_2\,SO_4$.

Die Lösung des sauren Calciumsulfits nimmt aus der Luft Sauerstoff auf und scheidet allmählich einen weifsen, auch in Säuren schwerlöslichen Niederschlag aus, welcher nach der Gleichung:

$$Ca\,H_2(SO_3)_2 + O_2 = Ca\,SO_4 + H_2\,SO_4$$

Calciumsulfat $Ca\,SO_4$ ist. Dieses Salz der Schwefelsäure, deren Salze allgemein Sulfate heifsen, kommt als Anhydrit und mit zwei Molekeln Krystallwasser behaftet als Gips in grofsen Mengen in der Natur vor. Ebenso ist das Baryumsulfat oder der Schwerspat $Ba\,SO_4$ ein viel verbreitetes Mineral. Daher könnte man in Anbetracht der Gewinnungsweise der Salpetersäure aus den Nitraten vermuten, dafs die genannten Sulfate das Ausgangsmaterial für die Fabrikation der Schwefelsäure wären. Eine solche Methode ist jedoch ausgeschlossen, da jene Sulfate chemischen Agentien schwer zugänglich sind. Das Baryumsulfat hat an dieser Stelle nur theoretisches Interesse, denn es bildet sich stets als ein weifser, in Säuren unlöslicher Niederschlag, wenn die Ionen $Ba^{\cdot\cdot}$ und $(SO_4)''$ zusammentreffen. Eine Baryumsalzlösung ist daher das Reagens auf SO_4-ionen, mögen sie nun der verdünnten Schwefelsäure oder den Lösungen der Sulfate angehören.

Wie die Lösungen der Sulfite, hat auch die Lösung des Schwefeldioxyds das Bestreben, durch Aufnahme von Sauerstoff in Schwefelsäure überzugehen, denn schon nach kurzem Verweilen an der Luft bewirkt der Zusatz einer Baryumchloridlösung die Fällung des Baryumsulfats:

$$Ba^{\cdot\cdot}Cl_2'' + H_2^{\cdot\cdot}SO_4'' = Ba\,SO_4 + 2\,H^{\cdot}Cl'.$$

Nur erfolgt jene Oxydation zu langsam und ist, da aufserdem das Produkt zu stark verdünnt ist, als Grundlage für ein Gewinnungsverfahren der Schwefelsäure ungeeignet.

Dagegen ist der fabrikmäfsige Betrieb der Synthese der Schwefelsäure in den letzten Jahren gelungen, indem man auf katalytischem Wege zunächst das Schwefeldioxyd zu Schwefeltrioxyd SO_3 oxydiert und letzteres dann durch Zusatz von Wasser in Schwefelsäure überführt:

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3 \text{ und } 2\,SO_3 + 2\,H_2O = 2\,H_2\,SO_4.$$

Dieses Kontaktverfahren wird in folgender Weise demonstriert. In der Glasröhre A (Fig. 127) befindet sich das Porzellanschiffchen B mit brennendem Schwefel. E ist ein Asbestpfropfen, der den etwa sublimierenden Schwefel zurückhalten soll. Der Pfropfen C enthält ein T-Rohr F, durch welches soviel Sauerstoff geleitet wird, daſs in die mit konzentrierter Schwefelsäure versehene dreihalsige Flasche G gleichviel Sauerstoff- und Schwefeldioxydblasen eintreten. Das in G getrocknete Gemisch dieser Gase geht durch die Kugelröhre H über erhitzten platinierten Asbest. Nunmehr erscheinen in der Kugel J dicke weiſse Nebel, welche sich bei starker Abkühlung des Gefäſses J zu asbestartigen Massen verdichten würden. Sie treten gröſstenteils in die mit Wasser gefüllte Flasche K, in welcher nach kurzer Zeit mittels des Baryumchlorids Schwefelsäure nachgewiesen werden kann.

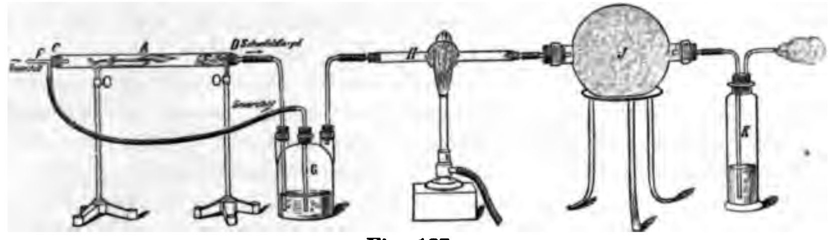


Fig. 127.
Synthese der Schwefelsäure.

Nach dieser Methode werden nicht allein das Schwefeltrioxyd (welchem eine kleine Menge Schwefelsäure anhaftet) und eine Schwefelsäure von jeder Konzentration, sondern auch Lösungen des Schwefeltrioxyds in Schwefelsäure gewonnen. Solche Lösungen erstarren bereits bei gewöhnlicher Temperatur, falls sie circa 40 % Schwefeltrioxyd enthalten, zu einer Krystallmasse von der Formel $H_2S_2O_7$. Diese heiſst rauchende Schwefelsäure, weil sie an der Luft etwas Schwefeltrioxyd abgibt, welches mit dem Wasserdampf der Luft eine Menge winziger Tröpfchen von Schwefelsäure erzeugt. Sie führt auch den Namen „Vitriolöl" nach der alten Darstellungsmethode, nach welcher sie durch Destillation verwitterter Vitriole (Bezeichnung für die Sulfate einiger Schwermetalle), besonders des Eisenvitriols, erhalten wurde. Endlich heiſst sie auch Pyroschwefelsäure, weil ihr Kaliumsalz $K_2S_2O_7$ durch Erhitzen des sauren Kaliumsulfats entsteht:

$$2\,KHSO_4 = K_2\,S_2\,O_7 + H_2\,O.$$

Das Schwefeltrioxyd zersetzt sich beim Erwärmen leicht in Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Dies ist die Ursache, warum es sich nicht direkt beim Verbrennen des Schwefels bildet, sondern zu seiner Entstehung aus dem Schwefeldioxyd noch eine Kontaktsubstanz nötig macht.

Nach dem Kontaktverfahren arbeiten erst wenige Fabriken. Daher ist das englische Bleikammerverfahren der Schwefelsäurefabrikation noch allgemein in Gebrauch. Dasselbe wurde um die Mitte des 18. Jahrhunderts in England erfunden und hat sich durch eine Reihe von Verbesserungen so vollkommen entwickelt, daſs es eine recht befriedigende Ausbeute ergibt. Nur

deshalb wird es jenem modernen Verfahren weichen müssen, weil es kostspielige Anlagen nötig macht. Die Bleikammerprozesse sind in den Einzelheiten noch immer nicht sicher erforscht. Jedenfalls beruhen sie darauf, daſs der Sauerstoff der Luft an ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Wasserdampf unter der Vermittlung der Oxyde des Stickstoffs, welche aus Salpetersäure erzeugt werden, übertragen wird. Geht man der Einfachheit wegen vom Stickstoffdioxyd aus, so lautet die Gleichung:

$$SO_2 + H_2O + NO_2 = H_2SO_4 + NO.$$

Das Stickstoffoxyd NO wird auf Kosten des anwesenden Luftsauerstoffs immer wieder zu Stickstoffdioxyd NO_2 (S. 112) oxydiert, so daſs theoretisch kleine Mengen Salpetersäure zur Erzeugung groſser Mengen Schwefelsäure ausreichen. Gieſst man also in eine mit dem braunen Stickstoffdioxydgase gefüllte Flasche eine konzentrierte Lösung von Schwefeldioxyd, so wird das Gas entfärbt, und in der Flüssigkeit ist Schwefelsäure nachweisbar.

Wird reine Schwefelsäure verlangt, wie in den chemischen Laboratorien, ferner zur Herstellung von pharmazeutischen Produkten und zur Füllung der galvanischen Bleiakkumulatoren, so verbrennt man direkt den Schwefel zur Erzeugung des für die Kammerprozesse nötigen Schwefeldioxyds. Billiger aber wird letzteres aus den sulfidischen Erzen des Bleis, Zinks, Kupfers und Eisens durch den Röstprozeſs erhalten, der ohnehin der Gewinnung dieser Metalle vorangehen muſs. Er besteht darin, daſs die einmal zur Rotglut erhitzten Sulfide bei

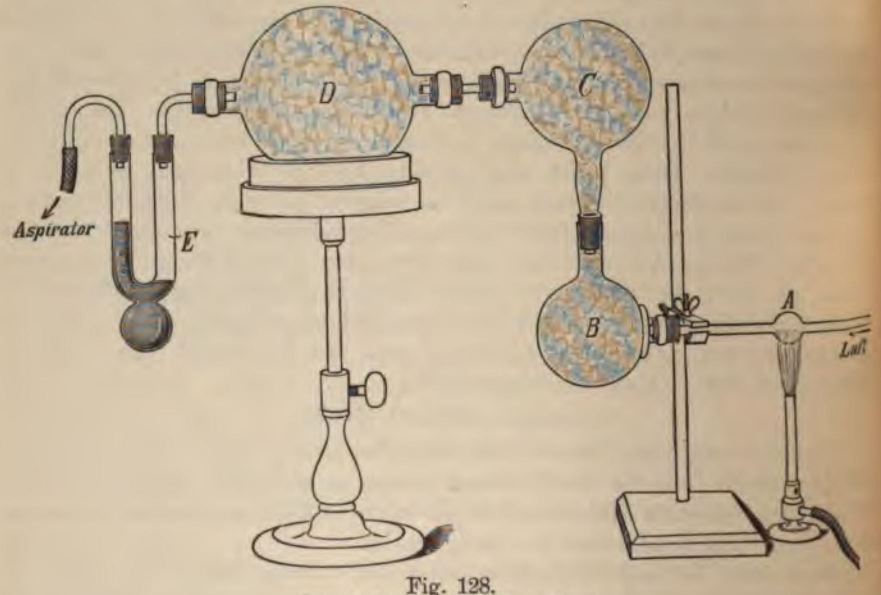


Fig. 128.
Das Rösten sulfidischer Erze.

Zutritt der Luft (ausgenommen Zinkblende) von selbst weiter brennen und dabei den Schwefel in Form von Schwefeldioxyd abgeben, während die Oxyde der Metalle

zurückbleiben. Zugleich mit dem Schwefel wird das in jenen Erzen nie fehlende Arsen als weifses Arsentrioxyd As_2O_3 abgetrieben. Letzteres schlägt sich gröfstenteils als sogenanntes „Giftmehl" in den dem Röstofen sich anschliefsenden Flugstaubkammern nieder. Immerhin werden noch deutlich nachweisbare Mengen Arsentrioxyd mit den Röstgasen in die Bleikammern abgeführt.

Der Versuch Fig. 128 wird diese Vorgänge veranschaulichen. Das mit Eisenkies FeS_2 versehene Kugelrohr A stellt den Röstofen dar. Die Kolben B, C und D bedeuten die Flugstaubkammern. Das U-Rohr E enthält eine verdünnte Lackmuslösung, durch deren Rötung das Schwefeldioxyd nachgewiesen werden soll. Wird an das U-Rohr ein Aspirator angelegt, so wird gleichsam wie durch einen Schornstein die Luft von A aus durch die Reihe der Apparate gesaugt. Beim Erhitzen des Kugelrohrs A treten die Erscheinungen des Röstens, wie sie oben angegeben sind, ein. Die Gleichung nach welcher Eisenkies FeS_2 geröstet wird, lautet:

$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 = 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2.$$

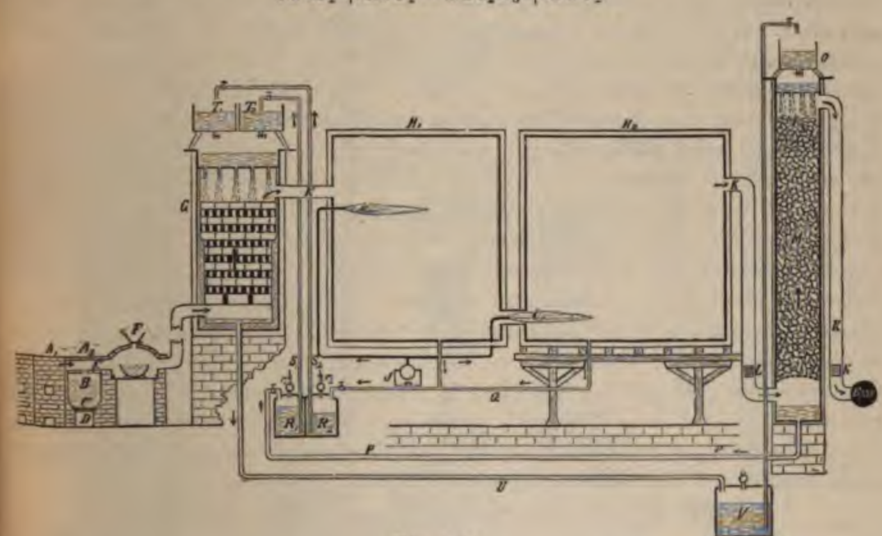


Fig. 129.
Schematische Zeichnung einer Schwefelsäurefabrik.

Die schematische Zeichnung Fig. 129 zeigt die Einrichtung einer nach dem Bleikammerverfahren arbeitenden Schwefelsäurefabrik. A_1 und A_2 sind Röstöfen. Je 8 bis 10 derselben stehen nebeneinander in einer Reihe, hinter welcher eine zweite Reihe so aufgeführt ist, dafs die Rückenwände aneinander stofsen. Der Raum B wird mit dem Erz beschickt. C ist der Rost. Er besteht aus quadratischen Eisenstäben, durch deren Drehung die Erzmasse aufgelockert wird. D ist der Raum, in welchen die abgerösteten Erze, das sogenannte Röstgut, befördert werden. In dem einer Ofenreihe gemeinsamen Kanal E ziehen die aus Schwefeldioxyd und überschüssiger Luft bestehenden Gase ab, gehen, nachdem sie den Flugstaub, besonders das Arsentrioxyd, zurückgelassen haben, durch den Salpeterofen F, in welchem ihnen die aus Chilesalpeter und Schwefelsäure erzeugten Salpetersäuredämpfe beigemischt werden, und treten dann in die Bleikammer H_1 ein. Die Röstgase der hinteren Ofenreihe passieren den

Salpeterofen nicht, durchstreichen aber, ehe sie bei K in die Kammer H_1 münden, von unten nach oben den mit säurefesten Steinen ausgesetzten Gloverturm G. Die Bleikammern, von denen 2 oder 3 hintereinander liegen, sind aus verlöteten, an einem Holzgerüst befestigten Platten von Blei aufgeführt, demjenigen billigeren Metall, welches der sich hier bildenden, verdünnten Schwefelsäure am meisten widersteht. Sie müssen den beträchtlichen Rauminhalt von 1000 bis 2000 cbm haben, weil die aufeinander reagierenden Stoffe sämtlich gasförmig sind, nämlich das Schwefeldioxyd, die überschüssige Luft, der im Dampfkessel J erzeugte und bei i in die Kammern geblasene Wasserdampf und endlich die Stickstoffoxydgase, welche sich nach der Gleichung:

$$2\,HNO_3 + 3\,SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO$$

bilden. Das Hauptprodukt der verschiedenen (s. S. 128) Kammerreaktionen, die Schwefelsäure, hat im Entstehungsmoment die Form eines feinen Regens, welcher sich als Kammersäure auf dem schalenförmigen Boden der Kammern niederschlägt. Sie fliefst von hier aus durch die Röhren Q in den Behälter R_2 ab. Eine hohe Esse ist nötig, um den starken Luftzug hervorzurufen, welcher die Durchmischung der grofsen Gasmassen ermöglicht. Dabei würde ein grofser Teil der wertvollen Stickstoffoxyde unbenutzt in die Esse entweichen. Um dies zu verhüten, ist zwischen der letzten Kammer und der Esse der hohe Gay-Lussac-Turm M eingeschaltet. Er ist auch aus Bleiplatten aufgeführt und mit Koks angefüllt. Eine konzentriertere Schwefelsäure wird mittels einer Pumpe durch Luftdruck aus dem Behälter V in einen oben auf dem Gay-Lussac-Turm stehenden Bottich O gehoben, von welchem sie in Tropfenform gegen den von unten aufsteigenden Strom der Kammergase über den Koks hinabrieselt. Welche Wirkung sie ausübt, sieht man an der Farbenänderung jener Gase. Diese erscheinen beim Anblick des Fensters L rotbraun, während sie nach dem Austritt aus dem Gay-Lussac-Turm, wie das Fenster N erkennen läfst, fast farblos sind. Die Absorption der braunen Stickstoffoxyde durch eine konzentriertere Schwefelsäure beruht auf der Bildung der Nitroschwefelsäure

$$2\,H_2SO_4 + NO + NO_2 = H_2O + 2\,SO_2(OH)(NO_2).$$

Aus dem Gay-Lussac-Turm fliefst diese Säure in den Behälter R_1 und wird von hier aus durch das Rohr S_1 mittels der durch r_1 eintretenden Druckluft in den Bottich F_2 gehoben. In den Nachbarbottich F_1 wird die Kammersäure des Behälters R_2 gepumpt, und nun rieselt das Gemisch beider Säuren über die Füllung des Glover-Turms. Das Schwefeldioxyd der in letzterem aufsteigenden Röstgase wirkt nach der Gleichung:

$$2\,SO_2(OH)(NO_2) + SO_2 + 2\,H_2O = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Demnach werden die im Gay-Lussac-Turm abgefangenen Stickstoffoxyde im Glover-Turm wieder entbunden und so in den Kammerbetrieb zurückgeführt; die „Nitrose“ des Gay-Lussac-Turmes wird demnach denitriert. Auch findet im Glover-Turm eine Konzentration der Kammersäure statt, denn ein Teil ihres Wassers wird durch die Hitze der Röstgase verdampft, und ein andrer Teil wird durch jenen Denitrierungsvorgang in Anspruch genommen. Die Kammersäure enthält aber Wasser genug, nämlich 40 % und mufs auch diesen hohen Wassergehalt haben, da sonst in den Kammern zu viel Stickstoffoxyde den Prozessen entzogen

-den. Die denitrierte und konzentrierte Glover-Säure sammelt sich im -hälter V, um zum geringeren Teil den Gay-Lussac-Prozeſs von neuem durch-machen, zum gröſseren Teil aber die Fabrik zu verlassen.

Die Vorgänge in den beiden sich einander ergänzenden und der Ökonomie des -fahrens dienenden Türmen lassen sich in folgender Weise demonstrieren. In eine Stickstoffdioxyd gefüllte Flasche gieſse man konzentrierte Schwefelsäure. Beim -hütteln der Flasche verschwindet die braune Farbe. Öffnet man den Stöpsel, so -pfindet man ein Vakuum. Bringt man nun nach und nach eine Lösung von Schwefel-xyd in die Flasche, so wird Stickstoffoxyd entbunden, welches durch den Sauerstoff eingedrungenen Luft zu braunem Stickstoffdioxyd oxydiert wird.

Die Versuchsanordnung Fig. 130 ist geeignet, das Bleikammerverfahren zu demon-ieren, nur fehlt der dem Glover-Turm entsprechende Apparat. A ist ein Porzellan-

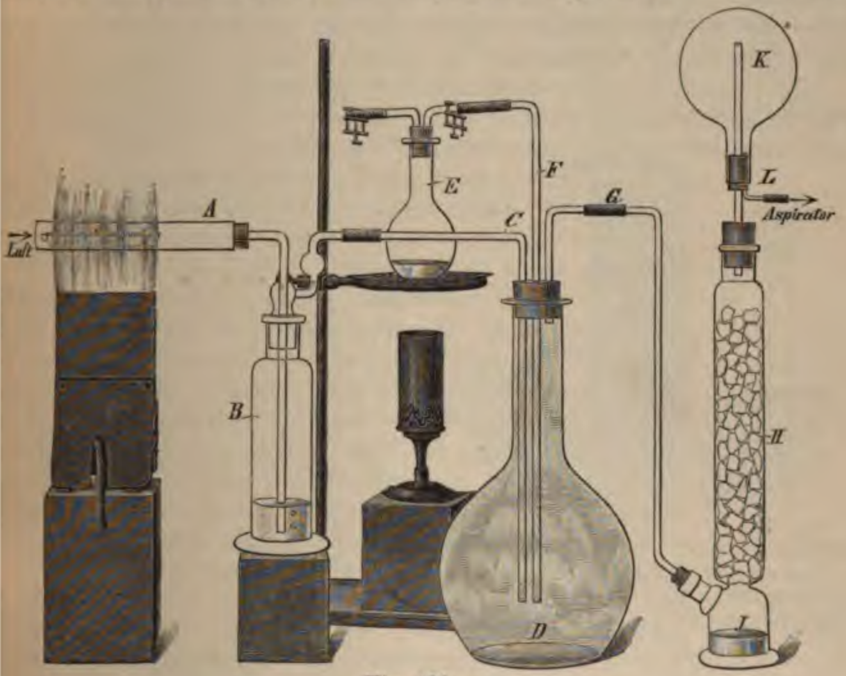


Fig. 130.
Demonstration des Bleikammerverfahrens.

-hr. In demselben befindet sich ein Glühschiffchen mit Eisenkies. Die Flasche B -thält etwas rohe Salpetersäure. Der Kolben D stellt eine Bleikammer dar, welcher -rch C die Röst- und Stickoxydgase, durch F der im Kölbchen E erzeugte Wasser-mpf zugeführt werden. Bei G treten die Kammergase in den dem Gay-Lussac-Turm -tsprechenden Apparat H. Während der Raum J die rotbraune Farbe der Gase erkennen -ßt, ist der Inhalt des Kolbens K, nachdem die Gase die mit konzentrierter Schwefel-ure benetzten Koksmassen passiert haben, farblos. Bei L wird der Aspirator angelegt.

Die Schwefelsäure ist eins der wichtigsten Erzeugnisse der chemischen Groſs-lustrie. Verhältnismäſsig gering sind die Mengen derselben, welche als solche den Handel kommen. Die meiste Säure dient als Mittel zur Gewinnung lerer Stoffe. Vielfach reicht hierzu die im Glover-Turm auf 62—68 % ge-

9*

brachte Kammersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 bis 1,6 aus, und daher schliefsen sich gewöhnlich an eine Schwefelsäurefabrik andere industrielle Anlagen an, in denen Natriumsulfat, Soda, Salzsäure und Chlor, ferner Ammoniumsulfat und Superphosphat, sowie Aluminiumsulfat und verschiedene Vitriole gewonnen werden. Die für den Transport bestimmte Schwefelsäure, welche in den Farbenwerken, Sprengstofffabriken, Goldscheidungsanstalten, Öl- und Petroleumraffinerien etc. Verwendung finden soll, mufs eine höhere Konzentration haben als die Kammersäure. Letztere wird daher, und zwar zunächst in Bleipfannen, dann in Platinkesseln, welche innen vergoldet sind, eingedampft[1]) bis auf den Gehalt von 97—98 % (spezifisches Gewicht 1,84) und stellt dann eine ölige Flüssigkeit („Oleum") dar, welche unter teilweiser Zersetzung erst bei 338° siedet. Bei starker Abkühlung derselben gefriert eine fast reine Schwefelsäure von 99,5 % aus, welche durch Centrifugieren von der noch flüssigen getrennt wird.

Die konzentrierte Schwefelsäure leitet den galvanischen Strom nicht. Ein Leiter wird sie erst infolge der Lösung in Wasser, von welchem sie beliebige Mengen aufnehmen kann. Ihre elektrolytische Dissoziation in die Ionen $H_2^{\cdot\cdot}$ und $(SO_4)''$, welche beim Mischen mit Wasser eintritt, ist von einer beträchtlichen Wärmeentbindung (18000 cal) begleitet. Spritzt man auf die in einem Becherglas befindliche konzentrierte Schwefelsäure eine kleine Menge Wasser, so wird ein Teil desselben so schnell in Dampf verwandelt, dafs dabei die Flüssigkeit umhergeschleudert wird. Man mufs daher, um einer Gefahr zu entgehen, bei der Herstellung einer verdünnten Säure die abgewogene Menge der konzentrierten Säure in dünnem Strahl unter stetigem Umrühren in die betreffende Menge Wasser giefsen. Dafs hierbei Wärme frei wird, läfst sich an der hohen Flamme erkennen, welche man beobachtet, wenn man ein mit einer kleinen Menge Äther versehenes Reagensglas in das Mischgefäfs eintaucht und den Ätherdampf an der Mündung des Glases anzündet (Fig. 131). Die rohe Schwefelsäure enthält immer Blei als Bleisulfat in Lösung. Letzteres fällt beim Verdünnen der Säure als schwerer, weifser Niederschlag aus. Bleifrei wird die konzentrierte Schwefelsäure in der Fabrik durch Destillation aus dem Platinkessel erhalten.



Fig. 131. Nachweis der Wärmeentwicklung beim Verdünnen der Schwefelsäure.

Auch aus der Luft nimmt die konzentrierte Schwefelsäure das Wasser begierig auf, sogar bis zur 15fachen Menge ihres Gewichts. Sie dient daher in chemischen Laboratorien zum Trocknen vieler Gase in Trockenflaschen (S. 30 u. 31) oder Trockentürmen, die mit Schwefelsäure benetzte Bimssteinstücke enthalten (Fig. 104), sowie ferner zum Trocknen fester Körper in den Exsikkatoren (Fig. 73). Dafs sie sogar solchen Verbindungen, welche aufser Kohlenstoff noch Wasserstoff und Sauerstoff im Atomverhältnis 2 : 1 enthalten, diese Elemente unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Kohlenstoff entziehen kann, beweist der Versuch Fig. 132. Wird nämlich eine nicht zu konzentrierte Zuckerlösung mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure gemischt, so scheiden

1) Hierbei geht eine verdünnte, aber von Verunreinigungen freie Schwefelsäure über, welche für sich durch Eindampfen in Platinkesseln konzentriert wird.

r voluminöse, breiige Kohlenstoffmassen aus. Ebenso werden Holz und erkohlt. Papier wird sogar durch verdünntere Säure zerstört, denn els einer Gänsefeder gemachten Schriftzüge erscheinen beim Eintrocknen ure schwarz. Bemerkenswert ist das Verhalten der 78 prozentigen säure gegen Fließpapier (ungeleimtes Papier). Taucht man letzteres Sekunden in jene Säure und wäscht es mit reinem Wasser, so stellt hornartige Masse dar, die dem Zerreißen weit größeren Widerstand setzt als nasses Fließpapier. Das so präparierte Papier ist als **vege-sches Pergament** bekannt und dient als Ersatz des tierischen nts (der getrockneten, ungegerbten Haut junger Kälber). Die stärker ten Lösungen der Schwefelsäure erzeugen auf gefärbten Wollstoffen, ohne zu zerstören, meistens nur rote Flecke, welche aber beim Betupfen moniaklösung leicht wieder verschwinden.

nzentrierte Schwefelsäure wirkt, wenn sie in den Magen gelangt, tödlich. e schleimiger Getränke mit können bei rechtzeitiger Ver-ng als Gegenmittel dienen.

rdünnte Schwefelsäure löst die der Reihe a) S. 111, welche nd ihrer hohen Lösungs- oder ngstension die Wasserstoffionen en. Beim Abdampfen der erhält man die entsprechenden Nur das Blei ist fast unlöslich, h sein Sulfat in Wasser nicht e dünne, festhaftende Bleisulfat- die sich an der Oberfläche des beim Eintauchen in verdünnte säure bildet, hindert das Metall, Säure weiter zu reagieren.

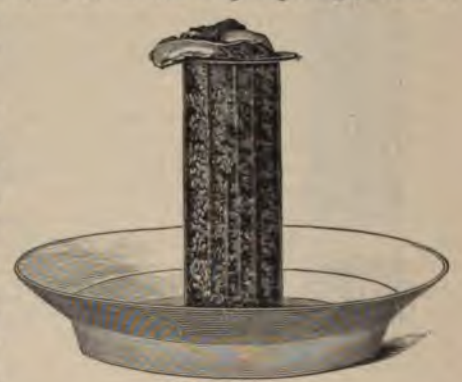


Fig. 132.
Verkohlung des Zuckers durch konzentrierte Schwefelsäure.

Metalle der Reihe b) S. 111 lösen sich wegen ihrer geringen Ionisie-sion in verdünnter Schwefelsäure nicht auf. Wohl aber werden sie nahme des Goldes und Platins durch siedende konzentrierte Schwefel- Sulfate, welche sich in Pulverform absetzen, verwandelt, und zwar weil in der Siedhitze die Schwefelsäuremolekeln die Neigung haben, er und Schwefeltrioxyd zu zerfallen, von denen letzteres unter Abgabe erstoff an die Metalle zu Schwefeldioxyd reduziert wird. Für das gelten daher die Gleichungen:

$$Cu + H_2SO_4 = CuO + H_2O + SO_2,$$
$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O.$$

ße Mengen von Kupfervitriol werden aus Kupfergranalien mittels verdünnter säure gewonnen unter Bedingungen, welche die Mitwirkung des Sauerstoffs zulassen. Fig. 133 zeigt einen Apparat, welcher den fabrikmäßigen Vorkeh-nz entspricht. Der Zylinder A ist mit den blanken Kupferdrehspänen E, welche iebartigen Porzellanplatte D ruhen, locker gefüllt. Die verdünnte Schwefelsäure dem Behälter F, nachdem sie den Verteiler G passiert hat, in Tropfenform Kupfer hinweg. Sammelt sie sich am Boden des Zylinders, von welchem sie

durch das bei C befestigte Abflufsrohr in das Gefäfs H abgeleitet wird, wiede
ist bereits die blaue Farbe der in ihr vorhandenen Kupferionen deutlich zu e
Je öfter sie durch den Lösungsbottich geht, um so mehr wird sie mit Kupferic
sättigt. Bei diesem Vorgang erwär
das Kupfer. Daher steigt bei B d
durch eine Reihe von Löchern aufwär
bietet den Wasserstoffionen der Sä
Wasserbildung Sauerstoff dar, so dafs
positiven Ladungen an die Kupferato
geben können. Also:

$$2\,Cu + O_2 + 2\,H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = 2\,H_2(\ldots + 2\,Cu^{\cdot\cdot}(SO_4)''.$$

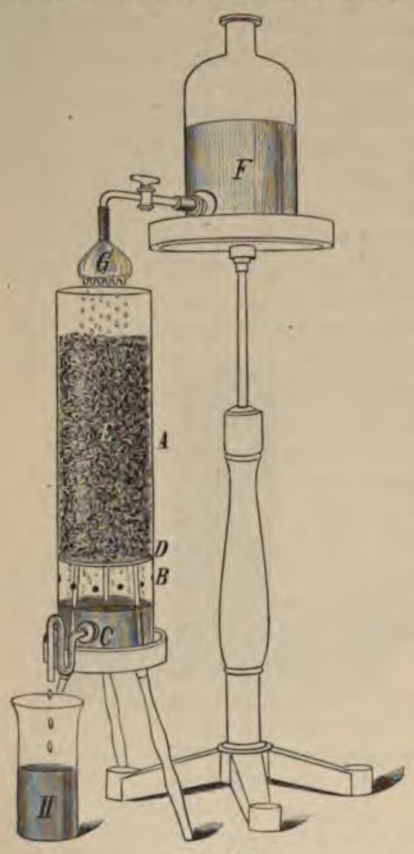


Fig. 133.
Gewinnung des Kupfervitriols.

Aufgaben:

111. Wieviel kg Eisenoxyd blei
Rückstand beim Rösten von 100 kg Ei
wenn er 8 % feuerbeständige Gangart

112. Wieviel kg einer 60proz
Kammersäure können, wenn keine V
eintreten, aus 500 kg Eisenkies, de
Gangart enthält, gewonnen werden?

113. Wieviel cbm Luft von 15° si
destens erforderlich, wenn 1 cbm 62 pro
Kammersäure vom spezifischen Gewic
erhalten werden soll?

114. Wieviel g Kupfer und 96 pro
Schwefelsäure gebraucht man zur Dar
von 35 g Schwefeldioxyd?

115. Wieviel *l* Schwefeldioxyd i
malzustand erhält man beim Verbren
50 g Schwefel?

116. Nach welcher Gleichung
Schwefel beim Erwärmen mit Salpet
unter Entwicklung von Stickstoffo
Schwefelsäure übergeführt?

117. Nach welcher Gleichung wi
Schwefel durch Chlorwasser oxydiert?

118. Nach welcher Gleichung wi
Schwefelsäure beim Kochen mit Holzko
setzt, wenn Kohlendioxyd, Schwefeldiox
Wasserdampf als Produkte auftreten?

§ 36.

Die Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$.

Wie die Lösungen der Sulfite leicht Sauerstoff aufnehmen und in Sulfat
gehen, so läfst sich ihren Molekeln auch je ein Atom des dem Sauerstoff i
Beziehung ähnlichen Schwefels hinzuaddieren. Kocht man eine Lösung von N
sulfit mit Schwefel und filtriert die Lösung, so scheiden sich aus derselben bei
dampfen Krystalle von Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ aus:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Auf Zusatz von Säuren zu der Lösung dieses Salzes entsteht die Thioschwe
$H_2S_2O_3$, die aber sehr bald nach der Gleichung:

$$H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$$

unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Fällung von fein verteiltem S
zersetzt wird.

Jenes Natriumsalz dient unter dem Namen Antichlor in der Bleicherei zur Beseitigung des den Geweben trotz sorgfältigen Waschens etwa noch anhaftenden Chlors. Seine Wirkungsweise ist erkennbar aus den Gleichungen:

$$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl + S,$$
$$S + 3Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HCl.$$

Die demnach entstehenden Produkte lassen sich durch Ausspülen mit Wasser leichter entfernen als das Chlor.

In der Photographie wird das Natriumthiosulfat zum „Fixieren" der Bilder gebraucht, weil es die vom Licht nicht veränderten, also nicht geschwärzten Silberverbindungen löst und auf diese Weise die Bilder „lichtecht" macht (Fixiersalz).

§ 37.

Das Schwefelchlorür, S_2Cl_2.

Das Schwefelchlorür ist eine rotbraune, übelriechende Flüssigkeit, welche sich, wenn man Chlor über den in einer Retorte geschmolzenen Schwefel leitet, in der Vorlage ansammelt. Die Lösung des Schwefelchlorürs in Schwefelkohlenstoff findet zum Wasserdichtmachen der Gewebe Verwendung. Den letzteren werden im Walzwerk dünne Kautschukplatten aufgetragen, und diese dann mit jener Lösung bestrichen. Nach einiger Zeit hat der Kautschuk Schwefel aufgenommen und hierdurch die Eigenschaft der Klebrigkeit, die seiner Anwendung entgegenstehen würde, verloren. Man nennt den Vorgang der Schwefelung des Kautschuks das „Vulkanisieren".

Die mannigfachen anderen Kautschuk- oder Gummiwaren werden direkt mit Schwefel vulkanisiert, indem sie nach dem Formen aus der gereinigten, getrockneten und mit 6 bis 10 % Schwefelblumen zusammengekneteten Kautschukmasse zwei bis drei Stunden einer Temperatur von 120 bis 136° ausgesetzt werden. Die Hartgummi- oder Ebonitwaren enthalten mehr Schwefel und werden länger und bei etwas höherer Temperatur erhitzt. Da der rohe Kautschuk in der Kälte spröde wird und schon bei 50° zu einer klebrigen, unelastischen Masse erweicht, aber durch die Aufnahme von Schwefel in weiteren Temperaturgrenzen seine Elastizität bewahrt und auch eine gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse erlangt, so ist das Aufblühen der so vielseitigen Kautschukindustrie erst durch die Erfindung des Vulkanisierens möglich geworden (1839).

§ 38.

Die Stärke der Säuren.

Weil die Schwefelsäure beim Erhitzen mit Natriumchlorid und mit Natriumnitrat Chlorwasserstoff bezw. Salpetersäure ergibt, so sagte man früher, sie sei stärker als diese Säuren. Indessen beruhen jene Vorgänge lediglich auf der Flüchtigkeit jener Stoffe. Der Chlorwasserstoff ist nämlich bereits bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, und die Salpetersäure schon unter 100° flüchtig, während die Schwefelsäure erst bei 338° siedet.

Nach den neueren Anschauungen mifst man die Stärke der Säuren nach der Geschwindigkeit ihrer Reaktionen und nach ihrer Fähigkeit, den galvanischen Strom zu leiten, wobei vorauszusetzen ist, dafs ihre Lösungen in gleichen Volumen gleichviel Grammatome vertretbaren Wasserstoffs enthalten. Die Kölbchen A_1, A_2 und A_3 (Fig. 134) enthalten Normalsalzsäure, Normalschwefelsäure und Normalessigsäure. Fügt man jedem der-

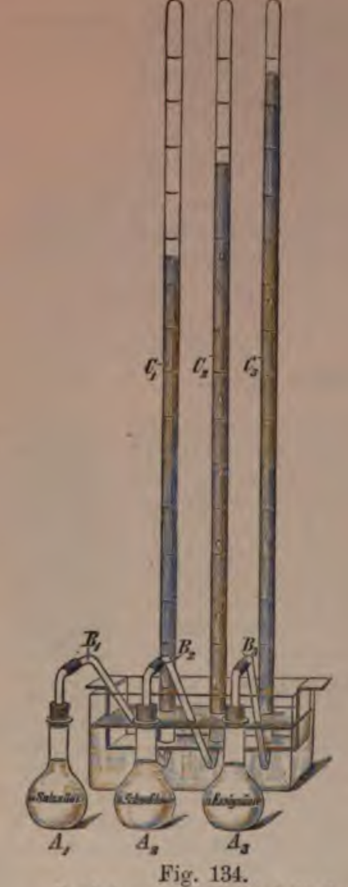


Fig. 134.
Reaktionsgeschwindigkeit der Säuren.

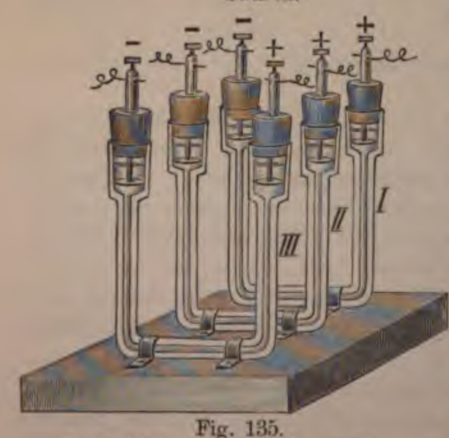


Fig. 135.
Leitfähigkeit verschiedener Säuren.

selben 0,05 g Magnesium, welches man aus einem 2 mm dicken Blech schneidet, hinzu und verschliefst sie schnell mit den Gasentbindungsröhren B_1, B_2 und B_3, die unter den langen, graduierten Röhren C_1, C_2 und C_3 münden, so sammelt sich in letzteren gleichviel Wasserstoff an. Aber am schnellsten wird er aus der Salzsäure und etwas weniger schnell aus der Schwefelsäure entbunden, während die Gasentwicklung in der Essigsäure erst nach etwa einer Stunde aufhört.

Drei gleich grofse, 18 cm lange **U** förmig gebogene Kapillarröhren von 3 mm lichter Weite (Fig. 135) sind mit Normalsäuren gefüllt, und zwar die erste I mit Salzsäure, die zweite II mit Schwefelsäure, die dritte III mit Oxalsäure $H_2^{\cdot\cdot}(COO)_2''$. In ihren etwas aufgeweiteten Enden befinden sich gleich grofse Platinelektroden. Schaltet man jede der Röhren der Reihe nach nebst einem Galvanoskop in den Stromkreis von etwa 20 Akkumulatoren ein, so sind die Nadelausschläge verschieden, nämlich 6, bezw. 4,5 und 1,5. Folglich leitet die Salzsäure den galvanischen Strom am besten, die Oxalsäure am schlechtesten. Die Essigsäure würde ein noch geringeres Leitvermögen zeigen als die Oxalsäure.

Dieser Parallelismus hat seine Ursache in dem Dissoziationsgrad der Molekeln der Säuren. Von 100 Molekeln des Chlorwasserstoffs sind in der Normallösung 95 in die Ionen dissoziiert. Für die Schwefelsäure, Oxalsäure und Essigsäure sind die Dissoziationsgrade 57 bezw. 19 und 1. Nun wirkt aber das Magnesium nicht auf die unzerlegten Molekeln der Säuren, sondern nur auf die Wasserstoffionen, denen es die Ladungen entzieht (S. 111). Je mehr Ionen also vorhanden sind, um so schneller ist die Wasserstoffentwicklung,

nd in dem Maße, wie die Wasserstoffionen entfernt werden, schreitet die Dissoziierung der noch nicht dissoziierten Molekeln fort, wozu aber eine gewisse Zeit erforderlich ist. Ähnlich verhält es sich mit dem elektrischen Leitvermögen; denn nur die Ionen leiten den Strom, und die Leitung ist um so besser, je größer ihre Anzahl ist.

Demgemäß ist diejenige Säure als die stärkere anzusehen, deren Molekeln schon durch geringere Wassermengen dissoziiert werden, oder deren Ionisierungstension die größere ist.

Daß aber die Dissoziierung der Molekeln mit der Verdünnung zunehmen muß, zeigt folgender Versuch. In den 5 cm weiten Becher B (Fig. 136) bringe man 20 bis 30 ccm konzentrierte Calciumchloridlösung, senke die beiden 5 cm langen und 3,5 cm breiten Platinelektroden A und K ein und schalte sie nebst einem Galvanoskop in den Stromkreis zweier Akkumulatoren ein. Es erfolgt ein geringer Ausschlag der Nadel. Läßt man aber aus dem Hahntrichter C allmählich Wasser zufließen, wobei die Luft des Bechers durch D entweicht, so wächst der Nadelausschlag. Da nun das Wasser als solches nicht leitet, und die Stromleitung nur durch die Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$ und Cl' vermittelt wird, so muß die Verdünnung der Lösung eine Vermehrung der Ionenzahl und daher auch, wie am Nadelausschlag zu sehen ist, eine Erhöhung des Leitvermögens der Lösung bewirkt haben.

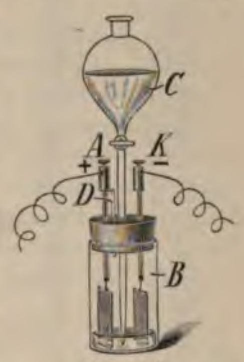


Fig. 136.
Die Leitfähigkeit einer Lösung wächst bei unverändertem Salzgehalt mit der Verdünnung.

Reines Wasser leitet den galvanischen Strom nicht, sondern nur die wäßrigen Lösungen der Säuren, Basen und Salze, deren Molekeln sich im Wasser in die Ionen spalten. An den Elektroden werden die Ionen der Elektrolyte im allgemeinen entladen. Doch setzt dies voraus, daß ihr Stoff im freien Zustand überhaupt existenzfähig ist. Letzteres gilt nun für alle Metallkationen, auch für die Wasserstoffionen, von denen je zwei in entladener Form zu einer Wasserstoffmolekel H_2 zusammentreten. Jedoch sind von den Anionen wesentlich nur die Halogene entionisierbar, während die Sauerstoff enthaltenden Radikale wie NO_3 und SO_4 im freien Zustand nicht vorkommen. Was muß also an der Platinanode, zu welcher diese Anionen durch den galvanischen Strom geführt werden, geschehen? Es schafft ihnen hier die zugeleitete positive Elektrizität aus dem Wasser Wasserstoffionen, während Sauerstoff als Gas an der Anode entbunden wird. Für je zwei erzeugte Wasserstoffionen wird also ein Atom Sauerstoff frei gemacht. So erklärt sich die Notwendigkeit des Zusatzes einer Säure, z. B. der Schwefelsäure, wenn das Wasser den Strom leiten soll, und so ist auch der Erfolg der Stromwirkung verständlich, daß an der Kathode sich zwei Volumen Wasserstoff, und an der Anode ein Volumen Sauerstoff ansammeln, wie wenn direkt die Wassermolekeln zersetzt würden (S. 37).

Aus den Versuchen hat sich gezeigt, daß dem Sauerstoff der Schwefel chemisch ähnlich ist.

Mit dem letzteren sind in chemischer Hinsicht nahe verwandt die beiden Elemente

Selen Se und Tellur Te, deren Atomgewichte 79,1 bezw. 127 sind. Doch kommen sie in der Natur nur in geringen Mengen vor und haben wesentlich theoretische Bedeutung, besonders deshalb, weil die Elemente Selen und Tellur mit dem Sauerstoff und Schwefel, entsprechend den vier Halogenen (§ 28), eine zusammengehörige Gruppe bilden.

Die Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.

§ 39.

Der Phosphor, Phosphorus, P=31,0.

Der Phosphor tritt in verschiedenen allotropischen Modifikationen auf, von denen die gelbe und die rote die wichtigsten sind.

Die erstere, die für den kleineren Bedarf in Stangenform in den Handel kommt, ist ein hellgelber, durchscheinender Körper vom spezifischen Gewicht 1,83 und dem Glanz des Wachses. Er ist in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Messer schneidbar, schmilzt bei 44 ° zu einer fast farblosen, dicken Flüssigkeit und liefert in der Siedehitze von 290 ° einen farblosen Dampf. Dieser ist selbst bis zu einer Temperatur von 1400 ° 4,28 mal schwerer als Luft. Es wiegen also 22,4 *l* Phosphordampf im Normalzustand 124 g.

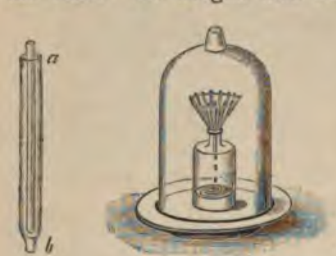


Fig. 137.
Langsame Oxydation des Phosphors.

Die merkwürdigste Eigenschaft des gelben Phosphors, welche dem Element auch den Namen gegeben hat, besteht darin, daſs er an der Luft im Dunkeln leuchtet. Diese Erscheinung, obwohl sie in reinem Sauerstoff unter normalem Druck nicht eintritt, setzt stets die Anwesenheit kleiner Mengen Sauerstoff voraus, ist also im Stickstoff, welchem etwas Sauerstoff beigemischt ist, oder in einem unter geringerem Druck stehenden Sauerstoff immer wahrzunehmen. Das Phosphoreszieren beruht demnach auf einem Oxydationsprozeſs. Die Nebel, welche hierbei der gelbe Phosphor bildet, enthalten in der Tat Phosphoroxyde, namentlich das Trioxyd P_2O_3 (S. 12). Bringt man dünne, feuchte Phosphorstäbchen in beiderseits offene Glasröhrchen *ab* (Fig. 137) und setzt mehrere derselben in einen Trichter, so fallen jene Nebel durch den Trichterhals, lösen sich in Wasser und erzeugen darin Säuren. Auffallenderweise vermag auch der feuchte Phosphor den Sauerstoff der Luft in Ozon, welchem er z. T. seinen Geruch verdankt, überzuführen. Es beruht hierauf eine Methode der Ozonbleiche.

Reibt man ein kleines, trockenes Stück gelben Phosphors mit einer Mörserkeule, so entzündet es sich bei 60 ° und verbrennt mit lebhafter Flamme unter Bildung eines weiſsen Rauches von Phosphorpentoxyd P_2O_5 (S. 16). Ein auf

Fliefspapier liegendes Stück Phosphor kann infolge der langsamen Oxydation schliefslich diese Temperatur erreichen und sich daher von selbst entzünden. Schneller tritt die Entzündung ein, wenn der Phosphor im Zustand feiner Verteilung der Luft ausgesetzt wird, also wenn man ihn in dem leicht flüchtigen Schwefelkohlenstoff, seinem besten Lösungsmittel, löst und die Lösung auf Fliefspapier giefst (Füllmasse der Brandgranaten). Der gelbe Phosphor ist also ein feuergefährlicher Stoff und deshalb unter Luftabschlufs, am leichtesten unter Wasser, in welchem er unlöslich ist, aufzubewahren.

Fügt man dem Wasser, in welchem ein frisch abgeschnittenes Stück gelber Phosphor liegt, eine Lösung von Kupfervitriol hinzu, so scheidet sich auf dem Phosphor blankes metallisches Kupfer ab. Der Vorgang besteht darin, dafs unter diesen Bedingungen der Phosphor sein hohes Bestreben sich zu oxydieren geltend macht, indem er auf Kosten des Wassers in Phosphorsäure H_3PO_4 übergeht:

$$P_4 + 16\,H_2O = 4\,H_3PO_4 + 10\,H_2,$$

und dafs der so entstandene Wasserstoff auf Grund seiner höheren Ionisierungstension[1]) (S. 111) den Kupferionen die positiven Ladungen entzieht:

$$10\,Cu^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 10\,H_2 = 10\,H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 10\,Cu.$$

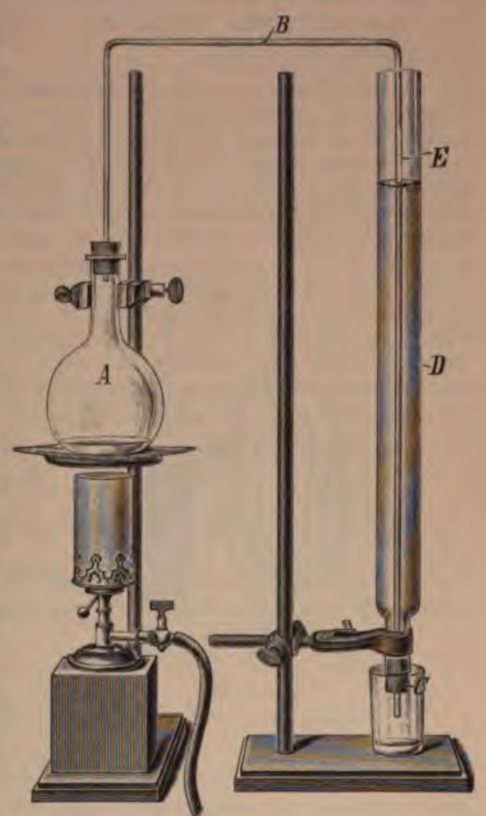


Fig. 138.
Mitscherlichs Phosphorprobe.

Abgesehen von der Feuergefährlichkeit liegt noch ein anderer Grund vor, weshalb der gelbe Phosphor mit grofser Vorsicht zu behandeln ist. Er ist sehr giftig. Schon die Menge von 0,1 g wirkt tödlich, sowohl wenn sie auf offene Wunden (Gegenmittel Chlorkalklösung), als auch in den Magen gelangt (Auspumpen des Magens oder Brechmittel, Verabreichung schleimiger, Magnesia enthaltender Getränke). Um in gerichtlichen Fällen eine Phosphorvergiftung festzustellen, bringt man einen kleinen Teil des Mageninhalts nebst Wasser in den Kolben A (Fig. 138), erhitzt zum Sieden und leitet die Dämpfe durch das Rohr B in das bei C befestigte Kühlrohr D. Der Phosphor verflüchtigt sich hierbei mit den Wasserdämpfen und erzeugt bei E eine im Dunkeln deutlich sichtbare, flackernde Lichterscheinung. Trotz seiner Giftigkeit wendet man den gelben Phosphor als Medikament an, und zwar in Gestalt von Pillen aus einem Harz und Wachs, welche nur 1 mg Phosphor enthalten. Die Mischung von

1) Dieselbe liegt zwischen denen des Bleis und Kupfers.

gelbem Phosphor mit Fett (Lösungsmittel für Phosphor), Mehl und Zucker als Vertilgungsmittel gegen Ratten und Mäuse, welche vom Phosphorgeruch leicht angelockt werden, ist mit Vorsicht zu benutzen.

Der unter Wasser stehende gelbe Phosphor überzieht sich am Licht mit einer roten Schicht, welche die zweite Modifikation des Phosphors darstellt. Diese Umwandlung vollzieht sich schon nach wenigen Stunden durch die ganze Masse, wenn der gelbe Phosphor bei Luftabschlufs der Temperatur von 260° ausgesetzt wird. Man bedient sich hierzu in der Fabrik der in der Fig. 139 dargestellten Vorrichtung.

A ist die Feuerung und M der Kanal, welcher zur Esse führt. B, C und D sind ineinander gestellte eiserne Kessel. E ist eine Legierung aus Blei und Zinn, F ein Sandmantel. D enthält einen Porzellanbehälter, der den gelben Phosphor aufnimmt und durch Verschraubung mit dem Deckel G verschlossen ist. Durch das eiserne Rohr H entweicht die Luft nach J in Wasser. Die Flamme K soll Verstopfungen durch kondensierten Phosphor verhindern. Der Hahn wird nach Beendigung des Prozesses geschlossen, bis der Ofen erkaltet ist.

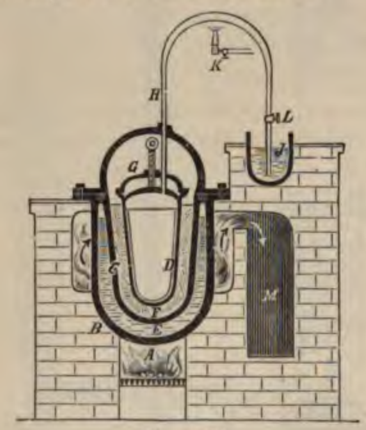


Fig. 139.
Gewinnung des roten Phosphors.



Fig. 140.
Entzündungstemperaturen des gelben (A) und des roten Phosphors (B).

Der rote Phosphor verhält sich in physikalischer und chemischer Beziehung wie ein neuer Stoff. Das rotbraune, krystallinische Pulver ist von dichterer Masse, denn es hat das spezifische Gewicht 2,18. Es ist geruchlos, bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig und phosphoresziert nicht. In Schwefelkohlenstoff und Fetten löst es sich nicht, entzündet sich erst bei 200° (Fig. 140), erweist sich also chemisch weniger aktiv und ist wahrscheinlich deshalb auch nicht giftig (falls durch Schwefelkohlenstoff jede Spur gelben Phosphors entfernt ist). Diese Abweichungen sind durch die thermochemische Gleichung begreiflich:

$$\text{P gelb} = \text{P rot} + 28\,200 \text{ cal},$$

nach welcher je 31 g gelber Phosphor die beträchtliche Energie von 28 200 cal bei der Umwandlung einbüfsen. Dennoch sind beide Modifikationen derselbe Grundstoff, denn der in der Siedhitze entstehende Dampf des roten Phosphors

geht bei schneller Alkühlung wieder in gelben Phosphor über, und ferner ergeben beide Formen, wenn gleiche Mengen verbrennen, gleiche Mengen Phosphorpentoxyd.

Die wichtigste Verwendung, welcher überhaupt die Phosphorindustrie ihre Entstehung verdankt, findet der Phosphor auf Grund seiner leichten Entzündbarkeit zur Fabrikation der Streichhölzer.

Bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts hatte man, um Feuer anzuzünden, kein anderes Mittel als den Feuerstein oder den Eisenkies, an welchem man mittels eines Stahles Funken schlug, die auf Zunderschwamm aufgefangen wurden. 1812 erfand man die Tunkhölzer (S. 82, 100 Stück etwa 2 M.) und 1823 das Platinfeuerzeug (S. 42). 1832 tauchten die ersten Phosphorzündhölzer in Östreich auf. Zur Anfertigung derselben werden aus astfreiem Holz Stäbchen von gleicher Länge geschnitten. Das eine Ende derselben wird mit einer Schwefelschicht überzogen und hierauf mit einer an der Luft beständigen Zündmasse aus gelbem Phosphor, Dextrin und Mennige (Pb_3O_4) versehen. Beim Anstreichen der Hölzchen an einer Reibfläche entzündet sich zunächst der Phosphor, der, obwohl er an sich schnell verbrennt, doch den Schwefel entzündet, und erst dessen Flamme bringt das Holz zum Verbrennen. Diese Streichhölzer, auch Schwefelhölzer genannt, führten wegen ihrer Giftigkeit und leichten Entzündlichkeit viele Unfälle herbei. Die Erfindung der Sicherheitshölzer, welche 1848 in Deutschland gemacht, aber erst 1870 in Schweden fabrikmäfsig betrieben wurde, geht aus von dem Zündungsvermögen des roten Phosphors. Letzterer ist in einer Mischung mit feinem Sand nur an der Reibfläche der Schachtel angebracht, während der Kopf der mit Paraffin getränkten Hölzchen ein Gemenge von Kaliumchlorat und Antimonsulfid trägt, dessen Explosionsgefahr durch einen Zusatz von Leim und Bleisuperoxyd PbO_2 genügend verringert ist. Erst wenn das Kaliumchlorat gegen den roten Phosphor gerieben wird, findet eine den kleinen Mengen entsprechende Explosion statt, welche das Hölzchen entflammt.

§ 40.

Die Verbindungen des Phosphors.

Der Phosphor geht aufser mit Sauerstoff mit vielen Nichtmetallen und auch mit Metallen direkt Verbindungen ein. Letztere nennt man Phosphide. Unter einem Abzug erhitze man in einem Porzellantiegel ein trockenes Gemenge von 22 g Zinkstaub und 7 g rotem Phosphor. Beide Elemente verbinden sich unter Glüherscheinung zu schwammigem, braunem Zinkphosphid Zn_3P_2. Der Vorgang erinnert an die Synthese des Eisensulfürs FeS, und wie letzteres mit verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff gibt, so liefert jenes Phosphid eine Wasserstoffverbindung des Phosphors. Der Kolben A (Fig. 141), welcher im Pfropfen B die Röhren C, D und E trägt, enthält Wasser und einige Stücke Zinkphosphid. Der Vorsicht halber verdränge man durch Kohlendioxyd die Luft des Kolbens, die durch das Rohr F in eine pneumatische

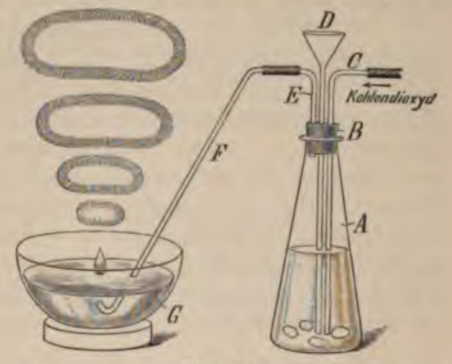


Fig. 141.
Darstellung des Phosphorwasserstoffs PH_3.

Wanne entweicht. Beim Eingiefsen einiger Kubikcentimeter **Salzsäure durch** D entwickelt sich ein farbloses, in Wasser unlösliches **Gas, welches sich also** in einem Zylinder über Wasser auffangen läfst. Dasselbe verbrennt beim Anzünden mit intensivem Licht unter teilweiser Abspaltung von rotem Phosphor, welcher sich an der Wand des Zylinders niederschlägt (S. 120 unten). 22,4 *l* des Gases wiegen 34,024 g. Nach der Analyse enthält es 91,11 % Phosphor und 8,89 % Wasserstoff. Folglich kommen auf 31 g Phosphor 3,024 g Wasserstoff. Da sich nun 31 g Phosphor als die kleinste Menge dieses Elements in 22,4 l irgend einer gasförmigen Phosphorverbindung erwiesen hat, so ist die Zahl 31 das Atomgewicht des Phosphors. Mithin besteht die Molekel des Phosphordampfes aus 4 Atomen, und die Formel ist für jenen

Phosphorwasserstoff PH_3. So verschieden auch die Elemente Stickstoff und Phosphor sind, so haben doch ihre Wasserstoffverbindungen, in denen die Atome Stickstoff und Phosphor dreiwertig sind, entsprechende Zusammensetzung. Auch gibt es eine dem Salmiak analoge Verbindung, nämlich das Phosphoniumjodid PH_4J.

Leitet man den Phosphorwasserstoff in eine mit Stickstoffdioxyd enthaltender Salpetersäure gefüllte Schale G (Fig. 141), so entsteht nach der Gleichung:

$$2\,PH_3 + NO_2 = P_2H_4 + H_2O + NO$$

ein zweiter Phosphorwasserstoff P_2H_4. Derselbe ist selbstentzündlich, denn sobald die Gasblasen an die Luft kommen, verbrennen sie mit weifser Flamme und erzeugen die interessanten Rauchringe, die sich beim Aufsteigen mehr und mehr erweitern.

Das Phosphorpentoxyd P_2O_5, in welchem das Phosphoratom fünfwertig auftritt, entspricht dem Stickstoffpentoxyd, entsteht aber im Gegensatz zu diesem direkt aus den Elementen. Es zieht begierig Wasser an, und da es bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig ist, so findet es als das wirksamste Trockenmittel Verwendung und wird im grofsen durch Verbrennen des gelben Phosphors an trockener Luft gewonnen. Mit kaltem Wasser bildet es nach der Gleichung:

$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$$

eine Lösung der der Salpetersäure HNO_3 analogen einbasischen Säure HPO_3. Erhitzt man diese Lösung zum Sieden, so nehmen die Molekeln der Säure HPO_3 noch eine Molekel Wasser auf, so dafs nach der Gleichung:

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

eine Lösung der dreibasischen Säure H_3PO_4 entsteht. Beim Abdampfen des Wassers steigt das spezifische Gewicht der Lösung. Hat es den Wert von 1,88 erreicht, so scheiden sich in der Kälte Krystalle aus, welche reines H_3PO_4 sind. Diese Säure ist in der Hitze nicht flüchtig, also nicht destillierbar. Aber bei längerem Erhitzen auf 250° spaltet sie Wasser ab nach der Gleichung:

$$2\,H_3PO_4 - H_2O = H_4P_2O_7.$$

Es existiert also noch eine dritte Phosphorsäure, welche vierbasisch ist. Bei weiterem Erhitzen wird aus dieser noch eine Molekel Wasser abgespalten, bis die einbasische Säure HPO_3, welche beim Erkalten eine glasartige Masse darstellt, zurückbleibt:

$$H_4P_2O_7 - H_2O = 2\,HPO_3.$$

Da die Lösungen der einbasischen und vierbasischen Phosphorsäure allmählich in die dreibasische übergehen, so ist diese die beständigste. Man nennt sie daher die **Orthophosphorsäure** H_3PO_4. Die Säure $H_4P_2O_7$ heifst die **Pyrophosphorsäure**, die Säure HPO_3 die **Metaphosphorsäure**.

Die wichtigste dieser drei Säuren ist die Orthophosphorsäure. Man stellt sie gewöhnlich dar, indem man gelben Phosphor mit verdünnter Salpetersäure kocht und die Flüssigkeit nach der vollständigen Oxydation des Phosphors durch Eindampfen von der überschüssigen Salpetersäure befreit:

$$3P + 5HNO_3 + 2H_2O = 3H_3PO_4 + 5NO.$$

Sie ist nicht giftig, kann sogar zur Bereitung angenehm säuerlich schmeckender Limonaden dienen. Ihre Einwirkung auf die Metalle ist sehr gering, sie ist also eine schwache Säure, wie auch aus ihrer geringen Leitfähigkeit für den galvanischen Strom hervorgeht. Als dreibasische Säure bildet sie drei Reihen von Salzen, die man Phosphate nennt. Die Natriumsalze haben die Formeln NaH_2PO_4, Na_2HPO_4 und Na_3PO_4 und heifsen Mono-, Di- und Trinatriumphosphat, letzteres auch normales Natriumphosphat.

Die Orthophosphate des Kaliums und Natriums sind in Wasser löslich. Die Lösung des Monosalzes reagiert gegen Lackmuslösung sauer, aber die des Disalzes reagiert schwach alkalisch und die des Trisalzes sogar stark alkalisch. Diese Tatsachen, die man nach der Formel der Salze nicht erwarten sollte, stehen mit der geringen Stärke der Orthophosphorsäure im Zusammenhang. Die Molekel derselben dissoziert sich leicht in die Ionen $H^{\cdot}$ und $(H_2PO_4)'$, schwieriger schon in die Ionen $H_2^{\cdot\cdot}$ und $(HPO_4)''$, noch schwieriger in die Ionen $H_3^{\cdot\cdot\cdot}$ und $(PO_4)'''$. Daher sind in der Lösung des Monosalzes vorwiegend die Ionen $Na^{\cdot}$ und $(H_2PO_4)'$; aber es sind noch einige $H^{\cdot}$ und $(HPO_4)''$ anwesend, und diese $H^{\cdot}$ bewirken die saure Reaktion. In der Lösung des Disalzes walten die Ionen $Na_2^{\cdot\cdot}$ und $(HPO_4)''$ vor; indessen sind die $(HPO_4)''$ bestrebt, in die $(H_2PO_4)'$ überzugehen, und reagieren daher teilweise auf das Wasser so, dafs nach der Gleichung:

$$(HPO_4)'' + H_2O = (H_2PO_4)' + (OH)'$$

die $(OH)'$ auftreten, welche die alkalische Reaktion der Lösung des Disalzes zur Folge haben. Noch mehr $(OH)'$ entstehen, wenn das Trisalz gelöst wird, deshalb reagiert seine Lösung stark alkalisch. Man nennt diese Wirkung des Wassers auf Salze Hydrolyse. Die Orthophosphorsäure bietet ein Beispiel für die allgemeine Erscheinung, dafs eine Säure um so schwächer wird, je mehr vertretbaren Wasserstoff sie enthält.

Das bekannteste jener Natriumsalze ist das krystallisierende Dinatriumorthophosphat $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, welches man erhält, wenn man die Orthophosphorsäure mit Natriumkarbonat neutralisiert:

$$H_3PO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + H_2O + CO_2.$$

Es schmilzt leicht in seinem Krystallwasser und geht bei Rotglut über in das Natriumpyrophosphat $Na_4P_2O_7$. Aus seiner konzentrierten warmen Lösung scheiden sich nach Zusatz einer entsprechenden Menge Salmiaklösung nach der Gleichung:

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NaNH_4HPO_4 + NaCl$$

Krystalle des Phosphorsalzes $NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$ aus. Dieses Salz hat ein besonderes Interesse, weil es im faulenden Harn vorkommt und im Jahre 1674 zur Entdeckung des Phosphors führte.

Der Entdecker Brand, ein Hamburger Kaufmann, dampfte den Harn ein und glühte den kohlehaltigen Rückstand. Es entstand aus dem Phosphorsalz das Natriummetaphosphat $NaPO_3$:

$$NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O,$$

welches durch den Kohlenstoff reduziert wurde:

$$12\,NaPO_3 + 20\,C = 4\,Na_3PO_4 + 20\,CO + 2\,P_4.$$

Diese Reduktion geht schneller vor sich durch Magnesiumpulver, und so kann man den Phosphor in kleinem Mafse leicht darstellen. Man pulverisiere 1,5 g geschmolzenes Natriummetaphosphat, mische es mit 0,5 g Magnesiumpulver und erhitze das Gemisch, dem man noch etwas trocknen Sand aufschichtet in einem horizontal befestigten Reagensglas. Die Reaktion geht unter Glüherscheinung vor sich. Der Phosphor entweicht grösstenteils dampfförmig und kann an seinem Geruch, sowie im Dunkeln an seiner lebhaften Phosphoreszenz erkannt werden.

Gröfsere Mengen Phosphor finden sich in den Knochen der Säugetiere und zwar in Gestalt des in Wasser unlöslichen normalen Calciumorthophosphats $Ca_3(PO_4)_2$, von welchem die Knochen neben einigen anderen Kalksalzen, sowie den Leim- und Fettverbindungen etwa 58 % enthalten. Bis vor kurzem waren die Knochen das einzige Ausgangsmaterial für die Industrie des Phosphors. Indessen kommt jenes Calciumsalz auch als Mineral unter dem Namen Phosphorit vor und wird jetzt, nachdem grofse Lager desselben in Florida, Canada und Tunis entdeckt sind, in grofsem Mafse auf Phosphor und seine Verbindungen verarbeitet.

Ganz aufserordentliche Mengen Phosphorit nimmt die Landwirtschaft zum Düngen in Anspruch. Zwar enthält jedes Gestein Spuren dieses Phosphats, die infolge der Verwitterung einen nie fehlenden Bestandteil der Erdkrume bilden. Soll aber der Acker reichere Erträge ergeben, so sind ihm, namentlich für die Kultur der Cerealien und Leguminosen, besondere Phosphatmengen mitzuteilen. Um den Pflanzen die Aufnahme der letzteren seitens ihrer Wurzeln zu erleichtern, schliefst man den Phosphorit auf, indem man das Mineral in Pulverform mit solchen Quantitäten Kammersäure vermischt, dafs das in Wasser lösliche Calciummonophosphat entsteht:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 = CaH_4(PO_4)_2 + 2\,CaSO_4.$$

Das Produkt gelangt in krümeliger Gestalt unter der Bezeichnung Superphosphat in den Handel.

Soll der Phosphorit auf Phosphor verarbeitet werden, so wird das Calciummonophosphat mit Wasser ausgelaugt. Die Laugen werden zu Metaphosphat eingedampft, mit Kohlenpulver gemischt, und das Gemisch wird in tönernen Retorten der Weifsglut ausgesetzt, wobei Phosphor überdestilliert:

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO + P_4.$$

Fig. 142 zeigt den Durchschnitt durch einen Phosphorofen. A sind die in drei Reihen übereinander zu beiden Seiten des Ofens angebrachten Retorten. B ist die Scheidewand der beiden Feuerungen, D das Ofengewölbe, E der Rauchkanal, durch welchen die heifsen Verbrennungsgase in den Schornstein G ziehen, nachdem sie an die Bleipfanne F, in welcher die Phosphatlaugen eingedampft werden, ihre Wärme teilweise abgegeben haben. C C sind eiserne, innen mit feuerfesten Steinen ausgekleidete Türen, durch welche die Retortenhälse hervorragen. In den Röhren H H werden die dampfförmigen Reaktionsprodukte abgeleitet, von denen sich der Phosphor in den mi

Wasser gefüllten Vorlagen J J kondensiert, während das Kohlenoxyd aus den Röhren K K verbrennt.

Wesentlich vereinfacht ist die Phosphorgewinnung durch die Benutzung der Elektrizität als Wärmequelle in Gestalt eines kräftigen, meistens mit Wechselstrommaschinen hergestellten Lichtbogens. Letzterer wirkt nicht elektrolytisch, sondern nur vermöge seines Temperaturgrades, der weit höher ist, als er selbst durch die besten Feuerungsvorkehrungen erzielt werden kann. Da ferner das zu erhitzende Material direkt mit dem Lichtbogen in Berührung kommt, so ist die Energiequelle besser ausnutzbar als in den gewöhnlichen Öfen, und die gesamten Anlagen sind einfacher und weniger kostspielig. Dazu kommt, daſs wegen der Hitze des elektrischen Ofens die Aufschlieſsung des Phosphorits überflüssig wird, und daſs der gesamte Phosphor gewonnen werden kann, da bei Anwesenheit von Quarzsand

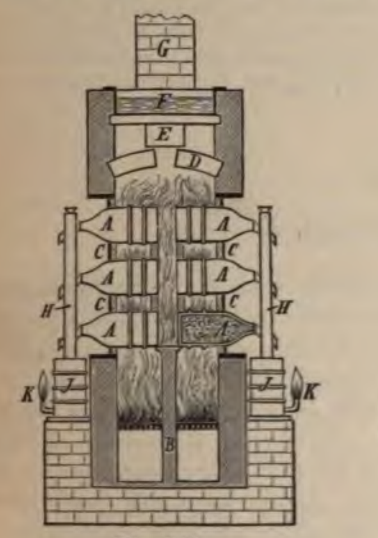


Fig. 142.
Phosphorgewinnung.

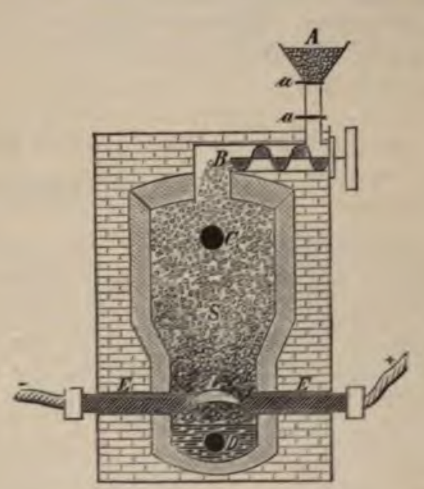


Fig. 143.
Elektrischer Ofen zur Phosphorgewinnung.

(SiO_2) das Element Calcium in eine bei hoher Temperatur flüssige Schlacke ($CaSiO_3$) übergeführt wird. Der chemische Vorgang im elektrischen Ofen findet statt nach den Gleichungen:

$$\begin{cases} 2\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,SiO_2 = 6\,CaSiO_3 + 2\,P_2O_5, \\ 2\,P_2O_5 + 10\,C = 10\,CO + P_4. \end{cases}$$

Fig. 143 stellt den Längsschnitt durch einen elektrischen Phosphorofen dar. S ist der Ofenschacht. Durch den Trichter A, die Schieber a a und die sich drehende Schneckenwelle B wird das Gemisch von Phosphorit, Sand und Kohle in den Schacht befördert. E E sind die Elektroden, zwischen denen der Lichtbogen L erzeugt wird. Durch C ziehen die Phosphordämpfe und das Kohlenoxyd ab und durch D werden die sich ansammelnden Schlackenmassen abgelassen.

Es werden jährlich etwa 3000 t Phosphor produziert, und zwar besonders in Frankreich, England und Ruſsland.

Aufgaben:

119. Wieviel g Phosphorsäure werden aus 100 g Phosphor beim Erhitzen mit Salpetersäure erzeugt, und wieviel *l* 32prozentige Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 sind erforderlich?

120. Wieviel g Phosphor werden zu Pentoxyd verbrannt, wenn man einem Luftvolumen von 10 *l* bei einer Temperatur von 20° und dem Druck von 745 mm den gesamten Sauerstoff entziehen will?

121. Wieviel kg Phosphor werden im elektrischen Ofen aus 1000 kg eines 63% $Ca_3(PO_4)_2$ enthaltenden Phosphorits gewonnen, wenn 2% Phosphor verloren gehen, und welches Gewicht hat die Schlacke, wenn die Beimengungen des Phosphorits unverändert bleiben?

122. Ein Zinkphosphid enthält 6% freies Zink. Wie verhalten sich die daraus dargestellten Gase Phosphorwasserstoff und Wasserstoff dem Volumen nach?

123. 100 g Phosphor verbrennen zu 228,92 g des Oxydes P_2O_5. Welches ist demnach das Verbindungsgewicht des Phosphors?

124. Nach welcher Gleichung gibt ein Gemisch von Natriumhydroxyd, Wasser und Phosphor den Phosphorwasserstoff PH_3, wenn dabei das Salz Na_2HPO_2 entsteht?

125. Nach welcher Gleichung wird Natriummetaphosphat durch Magnesium zu Phosphor reduziert, wenn die Verbindungen Na_3PO_4 und MgO zurückbleiben?

§ 41.

Das Arsen, Arsenicum, As = 75,0.

Das Arsen schliefst sich nach den Formeln seiner Verbindungen an den Phosphor an, verhält sich aber in mancher Beziehung wie ein Metall.

Das elementare Arsen kommt in scherbenartigen, grauen, schweren Massen als Scherbenkobalt in den Bleierzgängen vereinzelt vor. Erhitzt man dieses Mineral unter Abschlufs der Luft in einem Reagensglas, so bildet es schon bei 200°, ohne zu schmelzen, einen nach Knoblauch riechenden, zitronengelben Dampf, welcher sich an den kälteren Teilen des Glases zu einem metallisch glänzenden Spiegel niederschlägt. Daher kann der Scherbenkobalt durch Sublimation von den nicht flüchtigen Beimengungen gereinigt werden.

Das im grofsen so erhaltene Arsen bildet kleine, harte, spröde, pulverisierbare Rhomboeder, die an der Luft ihren Metallglanz bald einbüfsen, indem sie sich mit einer schwarzen Oxydschicht bedecken. Es hat das spezifische Gewicht 5,7. Im beiderseits geschlossenen Rohr schmilzt es unter dem sich steigernden Druck seines Dampfes bei 480°. Bei Temperaturen zwischen 600 bis 800° ist sein Dampf farblos. 22,4 *l* desselben wiegen 300 g, und da die Bestimmungen des Atomgewichts aus der Dampfdichte flüchtiger Arsenverbindungen die Zahl 75 ergeben haben, so bestehen die Molekeln des Arsens, wie die des Phosphors, aus 4 Atomen.

Das elementare Arsen findet eine sehr beschränkte Verwendung bei der Fabrikation des Bleischrots. Schon 0,1% Arsen machen das Blei hart und erteilen ihm die Fähigkeit, beim Giefsen in Wasser Körnerform anzunehmen. Früher benutzte man Arsen auch als Fliegengift, weshalb es den Namen Fliegenstein führt. Zu diesem Zweck wurde es in Pulverform dem Fliefspapier einverleibt und bildete nach dem Anfeuchten des Papiers unter dem

Einflufs des Wassers und der Luft giftige Verbindungen, deren Menge ausreicht, Fliegen zu töten.

Das Arsen geht direkt mit vielen Nichtmetallen, oft sogar unter Glüherscheinung, Verbindungen ein. Mit den Metallen bildet es Legierungen, die aber keine praktische Bedeutung haben (abgesehen vom Schrot), da schon Spuren von Arsen die Verwendbarkeit der Metalle beeinträchtigen und daher vielmehr der Hüttenmann allen Fleifs daran setzen mufs, das Arsen aus den Metallen zu vertreiben. Der Salpetersäure gegenüber verhält es sich wie ein Nichtmetall, denn statt mit ihr Nitrate zu erzeugen, oxydiert es sich selbst zu Säuren.

Arsentrioxyd. Das Arsen verbrennt, wenn es im Sauerstoffstrom in einer Kugelröhre (wie Fig. 51 S. 45) hoch genug erhitzt ist, mit blafsblauer Flamme zu einem weifsen, an der Wand der Vorlage sich absetzenden Pulver. Dieses führt im gewöhnlichen Leben den Namen weifser Arsenik. In der Chemie heifst es Arsentrioxyd, obwohl seine Formel nach neueren Dampfdichtebestimmungen As_4O_6 (statt As_2O_3) ist. In diesem Oxyd sowie in den sich hieran anschliefsenden Verbindungen ist das Arsenatom dreiwertig.

Auch an der Luft verbrennt das Arsen, z. B. wenn man es auf eine rotglühende Eisenplatte streut. Da es mehr oder weniger in fast allen sulfidischen Erzen der Schwermetalle enthalten ist, so entweicht es beim Rösten der Erze in Form des Trioxyds und lagert sich als Giftmehl oder Giftrauch in den Staubkammern ab (S. 129). Beim Erhitzen einer kleinen Menge dieses Röstproduktes im Reagensglas ergibt sich ein Sublimat, welches zum Teil aus diamantglänzenden Oktaederchen besteht. Daher wird das Giftmehl durch Sublimieren in eisernen Kesseln gereinigt. Hierbei verdichten sich in den diesen aufsitzenden Metallröhren die heifsen Dämpfe, da ihnen Zeit zu langsamer Abkühlung gelassen ist, zu einer amorphen, glasigen Masse, dem Arsenikglas. Dasselbe geht erst bei längerem Liegen an der Luft in die krystallisierte Form über und nimmt hierdurch ein porzellanartiges Aussehen an.

Der weifse Arsenik ist, wie alle Arsenverbindungen, ein starkes Gift, und da er geruchlos und in der Pulverform dem Kochsalz oder dem Zucker äufserlich sehr ähnlich ist, so hat man sich vor Verwechslungen besonders in acht zu nehmen.

Schon 0,15 g Arsenik wirken tödlich auf den Menschen. Dennoch wird er als Heilmittel verwendet. Doch darf die einmalige Dosis 5 mg nicht überschreiten. Merkwürdigerweise kann sie infolge allmählicher Gewöhnung auf 250 mg ohne Nachteil gesteigert werden. Tiere vertragen sogar schliefslich 15 g pro Tag. Da der Arsenikgenufs die Ablagerung von Fett im Körper begünstigt, so wird zuweilen den Haustieren, um ihnen ein volleres Aussehen zu geben, von Viehhändlern Arsenik verabreicht. Die giftigen Wirkungen des Arseniks kommen beim Ausstopfen der Tierbälge, wie überhaupt beim Konservieren zootomischer Objekte, zur Geltung (Wickersheimersche Flüssigkeit).

Es ist sehr leicht, die Identität des Arseniks festzustellen. Man bringe eine Spur der zu prüfenden Substanz a in ein Röhrchen (Fig. 144), schiebe ein Stäbchen ausgeglühte Holzkohle b[1]) hinein und erhitze erst diese und dann die Substanz. Der dampfförmige Arsenik wird durch die glühende

1) Der Buchstabe b in der Fig. 144 müfste tiefer stehen.

Kohle zu Arsen reduziert und bildet in dem oberen Teil des Röhrchens den charakteristischen Arsenspiegel c:

$$As_4O_6 + 6C = 6CO + As_4.$$

Als Sauerstoff abgebendes Mittel finden die meisten Mengen des Arseniks Verwendung in der Glasfabrik, um den eingeschmolzenen Glassatz frei von Kohlenstaub zu machen und die farbigen Beimengungen der Glasmasse durch Oxydation zu entfärben.

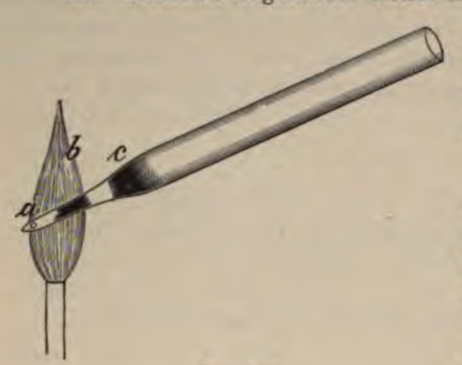


Fig. 144.
Arsenprobe mittels Kohle.

Das Arsentrioxyd löst sich, leichter in der glasigen als in der krystallisierten Form, in Wasser etwas auf. Die Lösung reagiert sauer. Man nimmt in derselben das Vorhandensein der arsenigen Säure H_3AsO_3 an, deren Anhydrid das Oxyd As_4O_6 ist, welches sich beim Abdampfen der Lösung wieder ausscheidet. Wenn auch die arsenige Säure als solche nicht bekannt ist, so gibt es doch Salze derselben. Sie heifsen Arsenite. Das Kupferarsenit $CuHAsO_3$ bildet sich als zeisiggrüner Niederschlag, wenn man die Lösungen der arsenigen Säure und des Kupfersulfats unter Zusatz von warmer Ammoniaklösung mischt.

$$H_3AsO_3 + CuSO_4 + 2NH_4OH = CuHAsO_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O.$$

Ein noch schönerer, grüner Niederschlag entsteht beim Kochen der Lösungen der arsenigen Säure und des Kupferacetats. Er ist ein Doppelsalz aus Kupferarsenit und Kupferacetat $Cu_3(AsO_3)_2 + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Beide arsenhaltigen Kupferverbindungen werden unter der Bezeichnung Scheelesches bezw. Schweinfurter Grün als Malerfarben benutzt, sollen jedoch wegen ihrer Giftigkeit nicht zum Papierdruck (Tapeten) gebraucht werden.

Arsenpentoxyd As_2O_5. Aufser dem Trioxyd existiert noch eine höhere Oxydationsstufe des Arsens, das Pentoxyd, welches fünfwertige Arsenatome enthält. Kocht man Arsenik mit konzentrierter Salpetersäure und dampft die Flüssigkeit bei 100° ein, so erhält man die Arsensäure H_3AsO_4. Sie gibt bei gesteigerter Wärmezufuhr alles Wasser ab, so dafs das Anhydrid As_2O_5 zurückbleibt. Dieses spaltet sich bei noch höheren Hitzegraden in das beständigere Trioxyd und Sauerstoff. Die Salze der Arsensäure, die Arsenate, entsprechen den Phosphaten, nicht blofs in der Zusammensetzung, sondern auch in der Krystallform. Selbst die in der Natur vorkommenden Bleisalze beider Säuren sind gleich in Bezug auf ihren Krystallbau, der sogar in denjenigen Mineralien, welche jene Salze gemischt enthalten, unverändert bleibt. An den Arsenaten und Phosphaten wurde das Gesetz des Isomorphismus erkannt, welches lautet: Analoge Elemente und Atomgruppen, wie die Gruppen AsO_4 und PO_4,

können sich in chemischen Verbindungen ersetzen, ohne daſs eine wesentliche Änderung der Krystallform zu beobachten ist.

Arsenwasserstoff AsH_3. Alle Sauerstoffverbindungen des Arsens werden durch naszenten Wasserstoff zu Arsenwasserstoff AsH_3 reduziert. Die Reduktion des Arseniks erfolgt nach der Gleichung:

$$As_4O_6 + 12\,H_2 = 4\,AsH_3 + 6\,H_2O.$$

In der Flasche A (Fig. 145), welche durch das Wasser des Gefäſses B zu kühlen ist, wird aus Zink und verdünnter Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt. Dieser wird durch das Calciumchlorid der Röhre C getrocknet und durch das Rohr D geführt. Ist sowohl das Zink, wie die verdünnte Schwefelsäure arsenfrei, so wird beim Erhitzen der verengten Stelle des Rohres D keine weitere Erscheinung eintreten, als daſs an der engen Mündung des Rohres der Wasserstoff entzündet wird. Spült man aber durch das Trichterrohr in die Flasche A eine Spur Arsenik oder Schweinfurter Grün, so nimmt die Wasserstoffflamme, weil jetzt dem Wasserstoff das Arsenwasserstoffgas beigemischt ist, eine fahle Färbung an. Ferner entsteht hinter der erhitzten Stelle des Rohres D infolge der Spaltung des Arsenwasserstoffs in seine Elemente ein Arsenspiegel, und an dem in die Flamme gehaltenen Porzellandeckel E scheidet sich ein braunschwarzer Arsenfleck ab. Letzterer zeichnet sich noch dadurch aus, daſs er beim Betupfen mit Natriumhypochloritlösung (S. 81) verschwindet, weil das Arsen zu Arsensäure oxydiert wird. Nach dieser Methode, welche die Marshsche Arsenprobe heiſst, werden die kleinsten Mengen einer Arsen-Sauerstoff-Verbindung nachgewiesen. Sie ist daher für technische wie für gerichtliche Fälle von groſser Bedeutung.

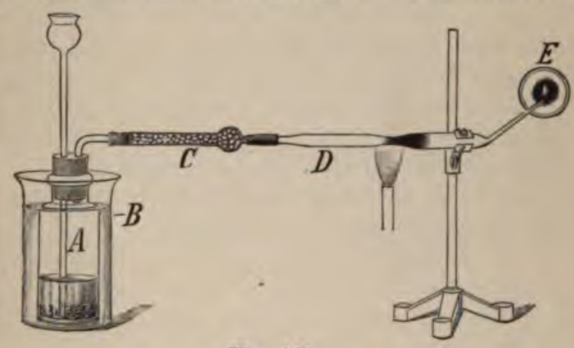


Fig. 145.
Marshsche Arsenprobe.

Im Anschluſs hieran sei noch eine andere Arsenprobe erwähnt, die darauf beruht, daſs die Sauerstoffverbindungen des Arsens durch Kochen mit Salzsäure bei Gegenwart von Kupfer zu Arsen reduziert werden. Man koche verdünnte Salzsäure mit blanken Kupferdrehspänen und füge eine Spur Schweinfurter Grün hinzu. Das Kupfer bedeckt sich mit einer grauen, glänzenden Schicht von Arsen, welches als solches dadurch festgestellt wird, daſs die getrockneten Kupferdrehspäne beim Erhitzen in einer Röhre im Wasserstoffstrom einen Arsenspiegel liefern.

Die Schwefelverbindungen des Arsens. Leitet man über den Arsenspiegel einer Marshschen Röhre Schwefelwasserstoff, so geht das Arsen in ein gelbes Sulfid über, dem man die Formel As_2S_3 beilegt. Das in Form strahliger, goldglänzender Massen in der Natur vorkommende Arsentrisulfid heiſst Auripigment, weil es früher als Malerfarbe diente. Es gibt noch ein

zweites natürliches Arsensulfid von roter Farbe, das **Realgar** As_2S_2. Beide Mineralien waren schon den Griechen bekannt.

Durch Zusammenschmelzen des Arsenikglases mit mehr oder weniger Schwefel erhält man das **Gelbglas** bezw. **Rotglas**, welche sich in ihrer Zusammensetzung jenen Sulfiden nähern. Sie werden in der Gerberei zum Enthaaren der Felle verwendet.

Versetzt man die wäfsrige Lösung des weifsen Arseniks mit Schwefelwasserstoffwasser, so färbt sich die Flüssigkeit gelb. Nach einiger Zeit scheiden sich, wie wenn die Masse gerinnt, gelbe Flocken von Arsentrisulfid aus. Diese Fällung tritt sofort ein bei Anwesenheit einer Säure, z. B. Salzsäure. Das Arsentrisulfid ist daher weder in Wasser, noch in Säuren (aufser konzentrierter Salpetersäure) löslich. Wohl aber löst es sich in Alkalien und besonders in Ammoniumsulfid. Das letztere bildet nämlich mit dem Arsentrisulfid das lösliche Ammoniumsalz der **sulfarsenigen Säure** H_3AsS_3, einer Sulfosäure, in welcher der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Diese ist für sich nicht bekannt, denn auf Zusatz einer Säure zu jener Lösung fällt Arsentrisulfid aus. Die Gleichungen lauten:

$$As_2S_3 + 3\,(NH_4)_2\,S = 2\,(NH_4)_3\,AsS_3,$$

$$2\,(NH_4)_3\,AsS_3 + 6\,HCl = 6\,NH_4\,Cl + As_2S_3 + 3\,H_2\,S.$$

Auch diese Reaktionen eignen sich zur Entdeckung kleiner Mengen von Arsen. Sie kennzeichnen das Arsentrisulfid als das Anhydrid einer Sulfosäure.

Aus den angesäuerten Lösungen der Arsenate fällt Schwefelwasserstoff anfangs Arsenpentasulfid As_2S_5, das Anhydrid einer zweiten, der Arsensäure entsprechenden Sulfosäure. Doch ebenso wie das Arsenpentoxyd unter Sauerstoffabgabe in das beständigere Trioxyd übergeht, so zerfällt jenes Pentasulfid leicht in das Trisulfid und Schwefel.

Die Tatsache, dafs das Arsen aus angesäuerten Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Sulfid abgeschieden wird, erinnert an das Verhalten der Metalle (S. 121 u. 122) und bringt daher eine der metallischen Eigenschaften des Arsens zum Ausdruck.

Das meiste Arsen sowie die gröfste Menge der als Arsenikalien bezeichneten Oxyde und Sulfide des Arsens werden in Freiberg in Sachsen aus den dortigen bleireichen Erzen produziert, und zwar im Jahre 1896 etwa 1200 t im Werte von 350 000 M.

Aufgaben:

126. Suche die Koeffizienten folgender Reaktionsgleichungen:

a) $x\,As_4 + y\,H_2SO_4 = z\,As_4O_6 + u\,H_2O + v\,SO_2$

b) $x\,As_4O_6 + y\,HNO_3 + z\,H_2O = u\,H_3AsO_4 + v\,NO$

c) $x\,As_4O_6 + y\,FeSiO_3 + z\,SiO_2 = Fe_2(SiO_3)_3 + As_4$

d) $x\,As_4 + y\,NaClO + z\,NaOH = u\,Na_3AsO_4 + v\,NaCl + w\,H_2O$

e) $x\,Cu + y\,HCl + z\,As_4O_6 = u\,As_4 + v\,CuCl + w\,H_2O$

f) $x\,Zn + y\,As_4O_6 + z\,H_2SO_4 = u\,ZnSO_4 + v\,AsH_3 + w\,H_2O$.

127. Um 0,1 g Arsen zu verbrennen, werden 26 ccm Sauerstoff, welche bei 20° und 760 mm Barometerstand über Wasser gemessen sind (Dampfdruck des Wassers 17,39 mm), verbraucht. Welches würde die einfachste Formel des Oxyds sein?

128. Wie grofs ist das Atomgewicht des dreiwertigen Arsens, wenn 2,5 g seines Sulfids mit Salzsäure 708 ccm getrockneten und bei 10° und 760 mm Druck gemessenen Schwefelwasserstoff ergeben?

§ 42.

Das Antimon, Stibium, Sb = 120,0.

Das Antimon war schon den Kulturvölkern der ältesten Zeit bekannt. : gebrauchten es statt des Zinns, um das Kupfer leichter schmelzbar und rter zu machen.

In seinem gesamten Verhalten nähert sich das Antimon den Metallen noch ehr als das Arsen. Es ist weifs mit einem Stich ins Blaue und hat einen ächtigen Metallglanz, den es an der Luft dauernd bewahrt. Die Bruchfläche : blättrig-krystallinisch, fast spiegelnd. Das spezifische Gewicht beträgt 6,7. ein Schmelzpunkt liegt bei 450 °, so dafs es sich schon im Reagensglas schmelzen fst. Es leitet die Wärme und Elektrizität wie ein Metall. Auch zeichnet es ch durch eine besondere Härte aus. Nur fehlt ihm die Duktilität der Metalle, enn es ist so spröde, dafs es sich im Mörser leicht zu einem feinen Pulver erstofsen läfst.

Aus diesem Grunde ist es als solches nicht verwendbar. Dagegen vermag s in Gemischen mit anderen Metallen deren Biegsamkeit zu verringern und leren Härte zu erhöhen. Dies gilt namentlich für das Zinn und das Blei. Das für mancherlei Hausgeräte so geschätzte Britanniametall enthält auf etwa 8 Teile Zinn 1 Teil Antimon nebst etwas Kupfer und Zink. Eine Legierung von Blei mit 10 bis 20 % Antimon, welche aufser der Härte den Vorzug hat, beim Erstarren sich etwas auszudehnen und daher die Gufsform scharf auszufüllen, ist als Letternmetall vorzüglich geeignet.

Unter den das Antimon in gröfseren Mengen produzierenden Ländern sind England und besonders Frankreich hervorzuheben. Letzteres gewann im Jahre 1894 6150 t.

Fast alles Antimon wird aus dem Grauspiefsglanzerz Sb_2S_3, welches nach seiner Farbe und Form so benannt ist, hergestellt, und zwar meistens nach einem Verfahren, welches auch bei der Verhüttung anderer sulfidischer Erze durchgeführt wird und im wesentlichen darin besteht, dafs die Sulfide zu Oxyden abgeröstet, und diese durch Kohle reduziert werden.

Um sich bei der Antimongewinnung diese Arbeit zu erleichtern, scheidet man zuvor von der Gangart der Erze das reine, leicht schmelzbare Sulfid durch den Saigerungsprozefs ab. Das so erhaltene Antimonium crudum Sb_2S_3 wird dann geröstet, wobei man, um einem Schmelzen der Masse vorzubeugen, die Temperatur möglichst niedrig hält und beständig rührt. Da das Antimontrioxyd Sb_4O_6 im Gegensatz zur entsprechenden Arsenverbindung nur wenig flüchtig ist, so bleibt es im Röstofen als Röstgut gröfstenteils zurück. Letzteres wird nun mit Kohle und Natriumkarbonat verschmolzen. Die Kohle reduziert das Oxyd nach der Gleichung:

$$Sb_4O_6 + 6C = 6CO + Sb_4.$$

Das Natriumkarbonat hat den Zweck, mit den fremden, noch als Sulfide vorhandenen Metallen, namentlich Eisen, Kupfer und Arsen, eine leicht flüssige Schlacke zu bilden, unter welcher sich der Antimonregulus ansammeln kann.

Die Reduktion läfst sich leicht auch im kleinen ausführen. Man menge das Antimontrioxyd mit Stärkekleister zu einem Teig, körne denselben, indem man ihn urch ein Sieb prefst, und bringe die zuvor getrocknete Masse in einen Porzellantiegel, welchem man sie, nachdem sie mit grobem Holzkohlepulver bestreut und mit einer

Natriumkarbonatschicht bedeckt ist, stark erhitzt, am besten in dem Hem[
Ofen (Fig. 146).

Nicht blofs in seinem physikalischen, sondern auch in seinem che[
Verhalten tritt die Metallnatur des Antimons vielfach zu Tage. In Be[
seine Oxydierbarkeit an der Luft nimmt es seine Stelle zwischen dem [
und Silber, also nahe den Edelmetallen, ein. Mit dem Sauerstoff d[
verbindet es sich erst, wenn man es auf einem Stück Holzkohle we[
seinen Schmelzpunkt erhitzt. Dann entsteht als weifser Rauch das Oxyd [
welches sich wegen seiner geringen Flüchtigkeit zum grofsen Teil als [
Beschlag auf der Kohle absetzt.

Läfst man die hoch erhitzte Antimonkugel auf Kartonpapier fallen, dessen [
nach oben umgebogen sind, so zerspringt sie in viele Kügelchen, welche a[
Papier umherhüpfen und ihre parabolischen Kurven durch schwarz punktierte[
verzeichnen.

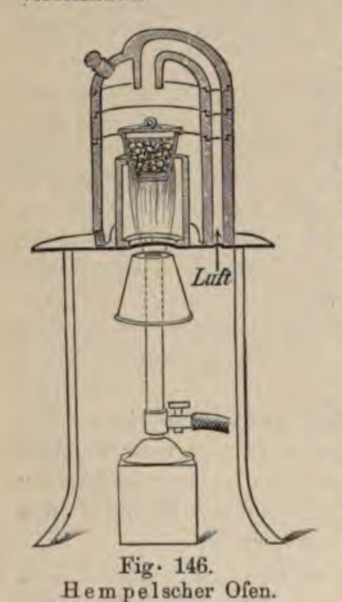


Fig. 146.
Hempelscher Ofen.

Jener Stellung entsprechend ist das A[
gegen Salzsäure und verdünnte Schwefelsäu[
ständig. Konzentrierte heifse Schwefelsäu[
es unter Entbindung von Schwefeldioxyd; be[
kalten scheidet sich **Antimonsulfat** Sb_2[
aus, nach dessen Formel zwei dreiwertige An[
atome die Stelle von sechs Atomen Was[
eingenommen haben. Das **Antimontrich**[
$SbCl_3$ entsteht synthetisch unter Feuerersch[
wenn Antimonpulver in Chlor gestreut [
In gelöster Form wird dieses Chlorid [
Erwärmen von Antimon mit Königswasse[
von Antimontrisulfid mit Salzsäure (in let[
Fall unter Entwicklung von reinem Schwefel[
stoff) erhalten. In dieser Lösung befinden s[
Kationen $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$. Sie können durch Kupfe[
Eisenspäne oder auch durch den Vorga[
Elektrolyse an der Kathode metallisch ausges[
werden. Demnach sind das Sulfat und [
des Antimons wirkliche Salze des An[
Letzteres fungiert in denselben als Metall. [
das Ionisierungsbestreben des Antimons ist gering. Die Ionen $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ kön[
der Lösung nur bestehen in Anwesenheit einer gewissen Menge freier Säur[
der $H^{\cdot}$-ionen. Fügt man dagegen der sauren Lösung des Antimontric[
viel Wasser hinzu, wodurch pro ccm die Anzahl der $H^{\cdot}$-ionen der freien [
wasserstoffsäure verringert wird, so scheiden sich weifse Niederschläge[
licher basischer Antimonsalze ab, indem aus dem Wasser neue $H^{\cdot}$-ionen a[
ionen für einen Teil der Cl'-ionen entstehen, während der Rest des [
mit dem Antimon und den OH-gruppen des Wassers jene Niederschläge[
Von diesen Vorgängen möge folgender durch die Gleichungen ausgedrückt w[

$$Sb^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3''' + H^{\cdot}(OH)' + H^{\cdot}(OH)' = 2H^{\cdot}Cl' + [Sb(OH)_2]^{\cdot}Cl'.$$

$$[Sb(OH)_2]^{\cdot}Cl' = H_2O + SbOCl.$$

Die Fällung des fein verteilten Niederschlags des Antimonoxychlorids oder Algarothpulvers $SbOCl$ beweist, dafs die dem Chlorid $SbCl_3$ zu Grunde liegende Base $Sb(OH)_3$ sehr schwach ist. (Vergl. S. 143, Hydrolyse.)

Die reine Base $Sb(OH)_3$, oder vielmehr ihr Anhydrid Sb_4O_6 fällt als weifser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag aus, wenn man die saure, heifse Lösung des Antimontrichlorids mit der nötigen Menge einer Kaliumhydroxydlösung versetzt. Sobald aber letztere im Überschufs vorhanden ist, löst sich jener Niederschlag wieder auf:

$$Sb(OH)_3 + K^{\cdot}(OH)' = K^{\cdot}(SbO_2)' + 2\,H_2O.$$

Es bildet sich also das Kaliumantimonit, ein Kaliumsalz, und zwar das einer für sich nicht bestehenden Säure $HSbO_2$, welche metantimonige Säure heifsen müfste. Mithin verhält sich die Verbindung $Sb(OH)_3$, welche für das Trichlorid und Sulfat die Rolle der Base spielt, gegenüber der starken Base des Kaliums wie eine Säure. In diesem Verhalten spricht sich die Verwandtschaft des Antimons mit dem Nichtmetall Phosphor aus.

Dieselbe tritt noch stärker hervor, wenn man Antimon mit konzentrierter Salpetersäure übergiefst. Dann bildet sich kein Nitrat, wie es beim Kupfer der Fall ist, sondern in Gestalt eines weifsen, unlöslichen Pulvers die Antimonsäure H_3SbO_4, welche nach dem Verdampfen der freien Salpetersäure das Anhydrid Sb_2O_5, das Antimonpentoxyd, hinterläfst. In dieser Oxydationsstufe, in welcher das Antimonatom fünfwertig ist, hat es den Metallcharakter fast ganz eingebüfst. Beim Kochen mit Kaliumhydroxyd bildet das Antimonpentoxyd das lösliche Kaliumantimonat $KSbO_3$, das Salz der Metantimonsäure $HSbO_3$, deren Formel derjenigen der Salpetersäure entspricht. Fügt man zur Lösung dieses Salzes eine Säure, so fällt die Antimonsäure aus, ein Zeichen, dafs auch sie schwach ist.

Daraus geht der Doppelcharakter des Antimons zur Genüge hervor. Dasselbe vermag Basen und Säuren zu bilden, aber beide sind schwach, und die Salze des Antimons sind wenig beständig. Nur mit der Lösung des Weinsteins, des im Weingeläger enthaltenen sauren Kaliumsalzes der zweibasischen Weinsäure, gibt das Antimonoxyd ein gut ausgebildetes Salz, den als Brechmittel verwendeten Brechweinstein, dessen Lösungen sich ohne Zersetzung in hohem Grade mit Wasser verdünnen lassen.

Wird die saure Lösung des Antimontrichlorids, anstatt mit reinem Wasser, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so fällt das Antimontrisulfid als orangeroter, amorpher Niederschlag aus:

$$2\,Sb^{\cdots}Cl_3{}''' + 3\,H_2^{\cdot\cdot}S'' = Sb_2S_3 + 6\,H^{\cdot}Cl'.$$

Derselbe geht, wenn er getrocknet und erhitzt wird, in die graue krystallisierte Modifikation über, welche mit dem Grauspiefsglanz übereinstimmt. Er löst sich in warmer, konzentrierter Salzäure wieder auf. In reinem Ammoniumsulfid ist er schwer löslich, leicht löslich dagegen in solchem, welches Polysulfide enthält, und zwar deshalb, weil das fünfwertige Antimonatom gröfsere Neigung zur Säurebildung zeigt als das dreiwertige; die Gleichung lautet:

$$Sb_2S_3 + 3\,(NH_4)_2^{\cdot\cdot}S'' + 2\,S = 2\,(NH_4)_3^{\cdots}(SbS_4)'''.$$

Aus der Lösung dieses Ammoniumsulfoantimonats fällt auf Zusatz

von Säuren, weil die Sulfoantimonsäure im freien Zustand unbeständig ist, das Anhydrid derselben, das Antimonpentasulfid Sb_2S_5 aus:

$$2(NH_4)_3{}^{\cdots}(SbS_4)''' + 6HCl' = 6NH_4{}^{\cdot}Cl' + Sb_2S_5 + 3H_2S.$$

Dieses Sulfid wird als Goldschwefel in der Heilkunde gegen Halskrankheiten sowie in der Gummiindustrie zum Vulkanisieren (S. 135) verwendet. Das am besten gekennzeichnete Sulfoantimonat ist das nach seinem Entdecker benannte, in regulären Tetraedern krystallisierende Schlippesche Salz $Na_3SbS_4 + 9H_2O$.

Die chemischen Beziehungen des Antimons zum Stickstoff, Phosphor und Arsen treten besonders auch in der Verbindung des Antimonwasserstoffs SbH_3 hervor. Man erhält ihn in ähnlicher Weise wie den Arsenwasserstoff (S. 149), von welchem er sich dadurch unterscheidet, dafs er im erhitzten Rohr noch leichter zerfällt als dieser und hierbei einen helleren, nicht flüchtigen und in Natriumhypochlorit unlöslichen Spiegel liefert.

Aufgaben:

129. Suche die Koeffizienten folgender Reaktionsgleichungen:

a) $x Sb + y H_2SO_4 = z Sb_2(SO_4)_3 + u H_2O + v SO_2$

b) $x Sb + y HNO_3 = z Sb_2O_5 + u NO + v H_2O$

c) $x Sb_2S_3 + y S + z NaOH = u Na_3SbS_4 + v H_2O + w Na_2S_2O_3$

d) $x Na_3SbS_4 + y H_2SO_4 = z Na_2SO_4 + u Sb_2S_5 + v H_2S$.

130. 1 g eines aus Blei und Antimon bestehenden Letternmetalls wird mit Salpetersäure oxydiert. Nach dem Eindampfen und Glühen bleibt als Rückstand ein Gemisch der Oxyde PbO und Sb_2O_4, welches 1,099 g wiegt. Wieviel Prozent Blei und Antimon enthält die Legierung?

§ 43.

Das Wismut, Bismutum, $Bi = 208,5$.

Das Wismut gleicht fast ganz einem Metall. Es ist von rötlich weifser Farbe und starkem, an der Luft beständigem Metallglanz. Schon bei 270° schmilzt es. Im geschmolzenen Zustand ist sein spezifisches Gewicht 10,04, während es für das feste Metall nur 9,82 beträgt. In dieser Beziehung verhält sich also das Wismut wie das Wasser. Man erhält das Wismut in Form grofser, bunt angelaufener Rhomboeder, wenn man es in einem Tiegel zum Schmelzen bringt, die Masse erkalten läfst, bis sich eine feste Decke gebildet hat, und nach dem Durchstofsen der letzteren das noch flüssige Metall ausgiefst (S. 116). Wegen dieser Neigung zum Krystallisieren zeigt das Wismut einen grofsblättrigen Bruch. In der Weifsglut ist es destillierbar. 22,4 *l* Dampf wiegen 208,5 g. Da diese Zahl, wie aus später zu erörternden Erscheinungen hervorgeht, auch für das Atomgewicht gefunden ist, so sind die Wismutmolekeln einatomig. Mit dem Antimon und Arsen hat es die Sprödigkeit gemeinsam. Zu Draht und Blech läfst es sich also nicht strecken. Dagegen kommt dieses Vermögen noch in gewissem Grade seinen Legierungen zu, von denen einige in der Tabelle VIII nach ihren Bestandteilen und ihrem Schmelzpunkt zusammengestellt sind.

Tabelle VIII.

Legierungen	Wismut schmilzt bei 270°	Blei schmilzt bei 300°	Zinn schmilzt bei 235°	Cadmium schmilzt bei 320°	Schmelzpunkt der Legierung
Clichémetall	1	1	1	—	130°
Rosesche Legierung	2	1	1	—	94°
Woodsche Legierung	7 bis 8	4	2	1 bis 2	70°
Lipowitzsche Legierung	15	8	4	3	60°

Die meisten dieser Legierungen schmelzen schon in heifsem Wasser. Ihr Schmelzpunkt liegt also viel tiefer als der ihrer Bestandteile. Man macht von ihnen Gebrauch zur Herstellung von Clichés, Sicherheitsventilen für Dampfkessel und Sicherungen für elektrische Leitungen.

Das Wismut bleibt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert. Dagegen bildet es beim Erhitzen auf der Kohle einen gelben Oxydbeschlag. Im Chlor verbrennt es zu dem Trichlorid $BiCl_3$. Gegen Säuren verhält es sich wie das Kupfer. Während es wie dieses von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nicht angegriffen wird, löst es sich in Königswasser zu dem Chlorid $BiCl_3$ und in heifser, konzentrierter Schwefelsäure zu dem Sulfat $Bi_2(SO_4)_3$. Mit der Salpetersäure bildet es das Nitrat $Bi(NO_3)_3$. Die Lösungen dieser Salze enthalten das Wismutatom stets als dreiwertiges Kation und scheiden es bei der Elektrolyse an der Kathode metallisch ab. Indessen setzen sie das Vorhandensein eines gewissen Säureüberschusses, also einer gewissen Menge $H^{\cdot}$-ionen voraus. Sobald durch Verdünnen der Lösungen mit Wasser dieser Bedingung nicht mehr genügt wird, scheiden sich weifse, basische Salze aus, die erst auf Zusatz der entsprechenden Säuremengen wieder in Lösung gehen. Diese Erscheinung ist für das Wismut noch charakteristischer als für das Antimon. Derartige basische Salze, in denen die Hydroxyle der Base $Bi(OH)_3$ nur zum Teil durch Säurereste vertreten sind, sind z. B. $Bi(OH)_2NO_3$ und $Bi(OH)_2Cl$. Letzteres geht leicht in das **Oxychlorid** $BiOCl$ über und dient unter der Bezeichnung **Perlweifs** als Schminke. Das Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3$ zerfällt in der Hitze wie alle Nitrate der Schwermetalle in das Oxyd, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff:

$$4\,Bi(NO_3)_3 = 2\,Bi_2O_3 + 12\,NO_2 + 3\,O_2.$$

Auch durch Zusatz von Kaliumhydroxyd zu heifsen Wismutsalzlösungen wird das Oxyd Bi_2O_3 gefällt, löst sich aber im Überschufs der Base nicht wieder auf:

$$Bi^{\cdot\cdot\cdot}(NO_3)'''_3 + 3\,K^{\cdot}(OH)' = Bi(OH)_3 + 3\,K^{\cdot}NO_3{}',$$
$$2\,Bi(OH)_3 = Bi_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Das Wismutoxyd wird wie das Kupferoxyd durch Kohle leicht zu Metall reduziert.

Schwefelwasserstoff fällt die Wismutsalzlösungen unter Entstehung des schwarzbraunen **Wismuttrisulfids** Bi_2S_3, welches mit den Alkalisulfiden **keine** Sulfosalze bildet.

Demnach tritt das Wismut, abgesehen von einigen Verbindungen, die als Wismutsäuren und Bismutate anzusehen, aber sehr wenig beständig sind, nur als Metall auf. Auch ein Wismutwasserstoff ist nicht bekannt. Während also in der Gruppe der ihrem chemischen Verhalten und besonders der Valenz ihrer Atome nach nahe verwandten Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut die beiden ersten fast nur den nichtmetallischen Charakter zeigen, nähern sich die drei anderen mit der Zunahme des Atomgewichts, also der Verdichtung des Stoffs, mehr und mehr den Metallen.

Das Wismut gehört zu den seltenern Elementen. In der Natur kommt es gewöhnlich gediegen vor. Das meiste Wismut wird im Königreich Sachsen produziert (jährlich etwa 20000 kg), und zwar zum gröfseren Teil aus den Kobalterzen von Schneeberg, in denen Wismut eingesprengt ist, zum geringeren aus der Wismutglätte (s. Blei).

Aufser den bereits erwähnten Verwendungsarten verdient die Bedeutung des Wismuts in der Medizin Erwähnung. Basische Wismutsalze werden bei Darmleiden innerlich und zur Heilung der Hautwunden (Dermatol) äufserlich angewendet.

Der Kohlenstoff, Carbonium, C = 12.

§ 44.

Der elementare Kohlenstoff.

Erhitzt man Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ in einem Reagensglas, bis keine Dämpfe mehr entweichen, so bleibt als festes Zersetzungsprodukt eine schwarze amorphe Masse zurück, welche fast reiner Kohlenstoff ist. Aufser dieser amorphen Modifikation kennt man vom Kohlenstoff noch zwei krystallisierte, den Graphit und den Diamant. Wird nämlich die Zuckerkohle in geschmolzenes Eisen getaucht, so löst sie sich mechanisch darin auf und scheidet sich bei langsamem Erkalten des Eisens in Gestalt blättriger Graphitkrystalle, bei schnellem Erkalten in Gestalt sehr kleiner rundlicher Diamantkrystalle aus. Dafs aber diese drei Stoffe, so sehr sie auch voneinander abweichen, tatsächlich nur allotropische Zustände des Elements Kohlenstoff sind, wird am sichersten dadurch bewiesen, dafs gleiche Mengen derselben im Sauerstoff unter Lichterscheinung zu gleichen Mengen Kohlendioxyd verbrennen. Aber die hierbei frei werdende Wärme ist verschieden. Sie beträgt für 12 g Diamant 94 310 cal, für 12 g Graphit 94 810 cal und für 12 g amorphe Kohle 97 650 cal. Mithin sind die Energieinhalte der drei Kohlenstoffmodifikationen ungleich, woraus sich die Verschiedenheiten ihrer Qualitäten erklärt.

Der Diamant. Die bisher künstlich hergestellten Diamanten haben wegen ihrer geringen Gröfse (bis 0,5 mm) für die Praxis keine Bedeutung. Man ist also noch immer auf das natürliche, freilich seltene Vorkommen angewiesen. In früheren Zeiten galt Vorderindien als der einzige Fundort, aber seine Ausbeute ist heute nur noch gering. Im Anfang des 18. Jahrhunderts wurden die reicheren Vorkommen in Brasilien, und im Jahre 1867 die vom Vaalgebiet in Südafrika

kannt. Während bis dahin die Diamanten in der Regel in einem lockeren andstein gefunden und durch Auswaschen gewonnen wurden, entdeckte man 1890 Diamanten in dem quarzigen Lavagestein eines erloschenen Kraters in der Nähe von Kimberley. Hier wird seitdem die Lava in Schächten zu Tage gefördert und in Steinbrechern zu haselnufsgrofsen Stücken zerkleinert, aus denen die diamanthaltigen ausgelesen werden. Die Kapdiamanten sind also vulkanischen Ursprungs.

Äufserlich sind die rohen Diamanten dem Rheinkiesel ähnlich, also an den Bruchflächen gewöhnlich arblos und durchsichtig. Aber sie besitzen eine vorzügliche Spaltbarkeit, und zwar nach den Flächen des regulären Oktaeders. Die aufserordentliche Härte, in welcher der Diamant von keinem Stoff übertroffen wird, macht ihn geeignet zum Gravieren, Glasschneiden, Abdrehen der härtesten Stahlmassen und besonders zu Tiefbohrungen durch hartes Gestein, wozu indessen auch die weniger klaren bis schwarzen Diamanten, Karbonados genannt, ausreichen. Im 16. Jahrhundert fand man, dafs sich der Diamant in seinem eignen, als Diamantbord bezeichneten und mit Öl gemischten Pulver auf schnell rotierenden Stahlscheiben schleifen und polieren läfst. Er zeigt dann einen starken Glanz und ein prächtiges, auf seinem hohen Lichtbrechungsvermögen beruhendes Farbenspiel („Feuer“), Eigenschaften, welche ihn neben der Härte und dem hohen Preise zum kostbarsten aller Edelsteine machen. Je nach der Art des Schliffes unterscheidet man Brillanten und Rosetten (Fig. 147). Die ersteren funkeln stärker, sind aber wegen der bei der Herstellung entstehenden, gröfseren Verluste an Material teurer.

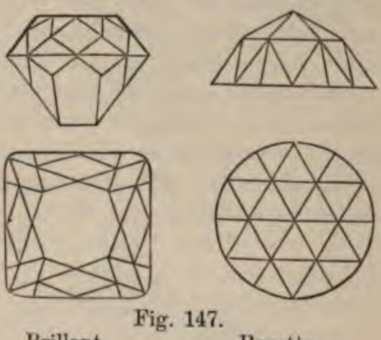


Fig. 147.
Brillant. Rosette.

Als Einheit des Gewichts der Diamanten gilt das Karat = 0,205 g. Die berühmtesten, aus Asien stammenden Diamanten sind der Kohinoor (106 K.), der Regent (136 K.), der Florentiner (139 K.) und der Orloff (194 K.). Sie gehören dem englischen bezw. französischen, östreichischen und russischen Kronschatz an. Der gröfste Brillant ist gegenwärtig der Jubilée (239 K.). Er stammt aus dem Kapland und war im Sommer 1900 in Paris zum Verkauf ausgestellt.

Von allen anderen Edelsteinen läfst sich der Diamant in zweifelhaften Fällen durch sein hohes spezifisches Gewicht 3,5 unterscheiden. Vor den aus besonderem Glas hergestellten Imitationen zeichnet er sich durch seine Unschmelzbarkeit, seine Widerstandsfähigkeit gegen Flufssäure, seine Durchlässigkeit für Röntgenstrahlen und vor allem durch seine Härte aus.

Der Graphit. Er findet sich in Lagern innerhalb der Urgesteine, und zwar in Gestalt derber, schuppiger Massen. Die wichtigsten Vorkommen sind gegenwärtig die vom Jenisseigebiet, von Ceylon und Canada. Auch die alten Lager von Passau werden heute noch ausgebeutet.

Der Graphit ist eine undurchsichtige, bleifarbene, sich fettig anfühlende, weiche und abfärbende Masse. Man bezeichnete ihn früher als Reifsblei, weil man in ihm wegen seines Aussehens Blei vermutete. Aber sein spezifisches Gewicht ist nur 2,3. Allerdings erinnert sein Glanz an die Metalle, auch

nähert er sich den letzteren durch die Leitfähigkeit für Elektrizität, welche dem Diamanten gänzlich abgeht und der amorphen Kohle nur in geringerem Grade zukommt. Zuweilen tritt er in Form sechsseitiger Täfelchen auf. An der Luft ist er, selbst im Feuer, beständig.

Auf Grund dieser Eigenschaften dient er zum Anstreichen eiserner Öfen, als Schmiermittel für Maschinen, zum Leitendmachen der für die Galvanoplastik gebrauchten Abgüsse, zu Schmelztiegeln z. B. für Stahl und Goldlegierungen, sowie besonders zur Fabrikation der „Bleistifte“. Die letzteren werden hergestellt, indem man aus dem plastischen Gemisch von geschlämmtem Graphit mit Ton Stäbchen preſst und diese, nachdem sie mehr oder weniger hart gebrannt sind, mit Holz umgibt.

Der amorphe Kohlenstoff hat das spezifische Gewicht 1,5, ist schwarz und glanzlos und, wie der Diamant und Graphit, unschmelzbar und bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft beständig. Er wird in verschiedenen, mehr oder weniger reinen Varietäten künstlich hergestellt, indem unter Luftabschluſs pflanzliche oder tierische Gebilde, welche alle aus Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen bestehen, in der Hitze zersetzt werden. Die reinste Form des amorphen Kohlenstoffs ist der ein lockres, tiefschwarzes Pulver bildende Ruſs. Er wird als Farbstoff in Gestalt von Ölfarben, Druckerschwärze, Tusche oder Wichse verwendet und dadurch gewonnen, daſs man Teer oder Harze (Kolophonium) bei beschränktem Luftzutritt verbrennt. Scheidet sich doch Ruſs in groſsen Mengen an einer durch Wasser gekühlten Porzellanschale ab, wenn man sie in die an Kohlenstoff reichen Gase einer Terpentinölflamme hält.

Die wichtigsten Formen des amorphen Kohlenstoffs sind Holzkohle und Koks. Das Holz ist aus lufthaltigen, mikroskopisch kleinen Zellen zusammengesetzt, deren Wände wesentlich aus Cellulose $C_6 H_{10} O_5$ bestehen. Sieht man von den unverbrennlichen, etwa 1,5 % ausmachenden Aschenteilen und den 18 bis 20 % Wasser, die dem an der Luft getrockneten Holz noch anhaften, ab, so enthält es 45 % Kohlenstoff, 6 % Wasserstoff, 48 % Sauerstoff und 1 % Stickstoff. Wenn das Holz an einer Stelle in freier Luft auf 300° erhitzt wird, verbrennt es mit Flamme unter Zurücklassung einer kleinen Menge Asche. Die angezündete Stelle der Holzmasse zersetzt sich infolge der ihr einmal zugeführten Wärme in mancherlei gasförmige, brennbare Kohlenstoffverbindungen. Durch die Verbrennung derselben entsteht die Flamme, und es wird hierbei soviel Wärme entwickelt, daſs das Wasser verdampft, und die Zersetzung mehr und mehr auf die benachbarten Teile der brennenden Holzmasse übergreift. Wird dagegen das Holz in eine Retorte A (Fig. 148) gebracht, und diese einem auſserhalb befindlichen Feuer ausgesetzt, so erfolgt auf Kosten der Wärme des letzteren auſser der Verdampfung des Wassers zwar auch eine Zersetzung der Holzmasse. Aber dieselbe nimmt einen anderen Verlauf. Denn etwa 30 % vom Gewicht des Holzes bleiben als poröse Kohle, welche die Zellenstruktur beibehält, in der Retorte zurück; der Rest besteht aus einem Gemisch von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, welche sich zu 6 % der Holzmasse als Teer und zu 40 % als Rohessig in der Vorlage B konden-

sieren; die übrigen 24 % verlassen als brennbare Gase die Vorlage und liefern beim Anzünden eine Flamme. 1 kg der durch diesen Vorgang der trocknen Destillation gewonnenen Holzkohle entwickelt beim Verbrennen 8000 cal, dagegen 1 kg Holz nur 2700 cal, weil einerseits in Anbetracht der Formel $C_6H_{10}O_5$ eine bedeutende Menge Sauerstoff bereits chemisch gebunden ist, anderseits der Zersetzungsvorgang und die Wasserverdampfung einen großen Teil der Verbrennungswärme verbrauchen.

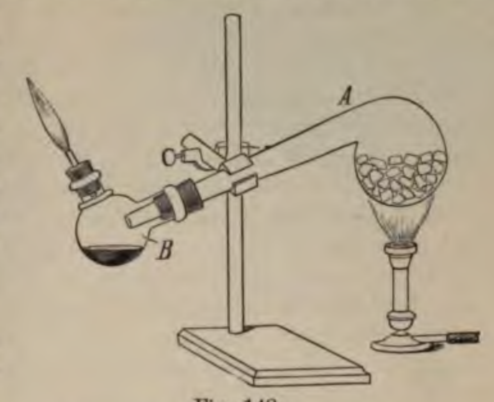


Fig. 148.
Trockne Destillation des Holzes.

Wegen dieses höheren Heizwertes der Holzkohle, welcher die Erreichung höherer Temperaturen ermöglicht und neben der Reinheit dieser Kohle namentlich in der Eisenindustrie zur Geltung kommt, wird das Holz schon seit Jahrhunderten in Meilern verkohlt. Dieselben werden (Fig. 149) aus Holzscheiten um einen zentralen Schacht a aufgebaut und mit einer Schicht Erde bedeckt. Man entzündet das Holz an der Basis des Schachtes, durchstößt die Erdschicht an einigen Stellen, und schließt die Löcher wieder, wenn die Verbrennung einen solchen Umfang angenommen hat, daß die erzielte Hitze zur Verkohlung der übrigen Holzmasse ausreicht.



Fig. 149.
Meiler.

Ökonomischer als dieses Verfahren ist die im 19. Jahrhundert eingeführte Verkohlung in Retorten, da sowohl die brennbaren Gase ausgenutzt, als auch die in den Vorlagen aufgesammelten Kondensationsprodukte verarbeitet werden können, und zwar auf Essig, Holzgeist und Imprägnieröl (letzteres für Holz und Schiffstauwerk).

Der Koks entsteht durch die Steinkohlenverkohlung, die wegen der wertvollen Nebenprodukte ebenfalls in Retorten ausgeführt wird. Er ist weniger porös als die Holzkohle, aber bedeutend fester und ist deshalb, sowie wegen seines geringeren Preises, für die Metallgewinnung als Heiz- und Reduktionsmittel von außerordentlicher Bedeutung. Der Koks leitet die Elektrizität besser als Holzkohle, besonders wenn sich die trockne Destillation bei hohen Temperaturen vollzieht. Im letzteren Fall wird auch die Bildung der an der Retortenwand sich absetzenden, sehr harten und dichten sogenannten Gaskohle begünstigt, welche infolge eines Graphitgehalts unter den amorphen Kohlen die beste Leitfähigkeit besitzt und daher als Elektrodenmaterial in der tech-

nischen Elektrochemie sowie zur Herstellung der Bogenlichtkohlen Verwendung findet.

Wegen ihres zelligen Baues zeigt die Holzkohle in hohem Grade die Erscheinung der Oberflächenanziehung, welche sie besonders gegen stark riechende Gase sowie gegen Farbstoffe und Riechstoffe, die sich in Lösungen befinden, äufsert. So absorbiert 1 ccm Buchenholzkohle, wenn sie unter einer Sandschicht im Tiegel frisch ausgeglüht ist und in einen über Quecksilber mit Ammoniak gefüllten Zylinder gebracht wird, 90 ccm dieses Gases. Diese Gasverdichtung ist von einer Wärmeentwicklung begleitet. Vom Schwefelwasserstoff werden 55, vom Kohlendioxyd 35 ccm aufgenommen. Daher eignet sich die Holzkohle als Desodorisierungsmittel für Kloseträume. Faulendes Fleisch verliert seinen üblen Geruch, wenn es einige Zeit unter einer Schicht Holzkohlenklein liegt. Ferner kann schlecht riechendes Wasser durch Holzkohlefilter trinkbar gemacht werden. Der Branntwein wird in der Technik durch Holzkohle entfuselt. Kocht man Rotwein mit Holzkohle, so verliert er nicht allein sein Aroma, sondern auch seine Farbe. Das Vermögen, Farbstoffe anzuziehen, zeigt in noch höherem Grade die durch trockne Destillation zerkleinerter Knochen gewonnene **Knochenkohle**, in welcher der Kohlenstoff auf dem porösen, anorganischen Substrat äufserst fein verteilt ist. Diese Kohle dient in den Zuckerraffinerien zum Entfärben des Zuckersaftes. Füllt man den Turm A (Fig. 150) mit Knochenkohlepulver und giefst durch den Trichter B Wasser, welches durch Zuckercouleur braun gefärbt ist, so wird ihm auf seinem Weg durch die Kohle der Farbstoff genommen, und bei C tropft es farblos ab.



Fig. 150. Entfärbung durch Kohle.

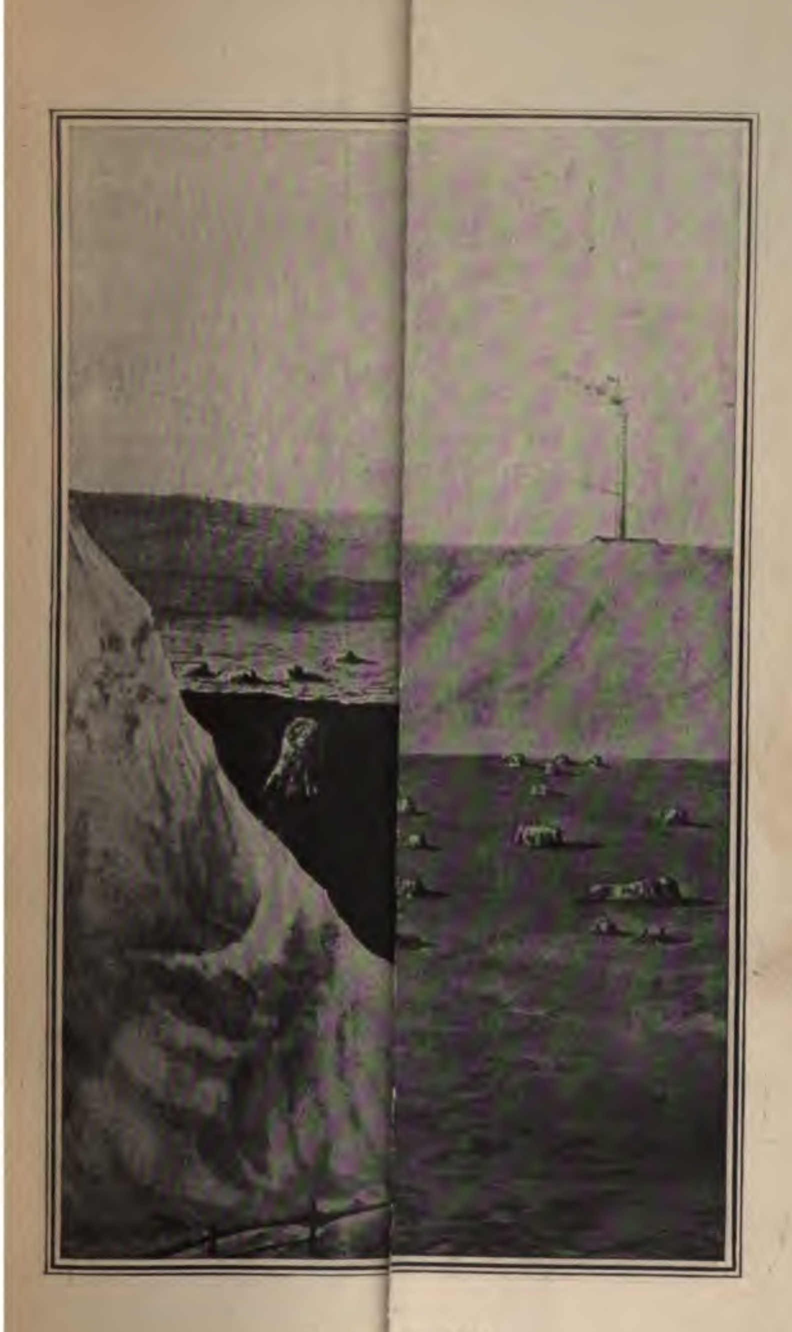
Diese Absorptionsvorgänge, welche die poröse Kohle hervorruft, sind nicht chemischer, sondern physikalischer Natur. Sie kommen daher nach einiger Zeit zum Stillstand, aber durch Ausglühen der Kohle kann das Absorptionsvermögen wiederhergestellt werden.

Gröfsere Steinkohlenlager geraten zuweilen von selbst in Brand. Jedenfalls wird diese Selbstentzündung dadurch hervorgerufen, dafs der Sauerstoff der Luft durch die Kohlen verdichtet wird und infolge der hierbei stattfindenden Wärmeentwicklung die Verbrennung der in den Kohlen eingeschlossenen brennbaren Gase einleitet.

§ 45.

Die fossilen Kohlen.

Noch gröfsere Mengen Kohlenstoff, als die Pflanzenwelt der Jetztzeit, stellen die Pflanzen früherer Zeitperioden, und zwar in der Form der fossilen, aus der Erde zu fördernden Kohlen, zur Verfügung. Erst vor etwa 1000 Jahren begann man, ihren Heizwert auszunutzen. Ihr Verbrauch nahm mit den Fortschritten der Technik mehr und mehr zu und ist im vorigen Jahrhundert seit dem Aufblühen des Verkehrs und



Tagebau Seite 161.)



des Fabrikwesens (Erfindung der Dampfkraft) so gestiegen, dafs heute die Mahnung, mit den Kohlenschätzen schonender umzugehen und andere Energiequellen heranzuziehen, wohl gerechtfertigt ist.

Die jüngste der fossilen Kohlen ist der Torf. Er ist das Produkt der Vegetation der Moore, welche in Oldenburg, Hannover und Oberbayern weite Landstrecken bedecken und überhaupt in der gemäfsigten und kalten Zone vielfach vorkommen. Hauptsächlich sind an seiner Entstehung die Sumpfmoose beteiligt. Indem die Stengel derselben nach oben unbegrenzt fortwachsen, sterben ihre unteren Teile ab und vermodern unter der Mitwirkung des Wassers der Sümpfe, welches sie vor der völligen Zerstörung seitens der Luft schützt. Das schliefsliche Ergebnis der Vermoderung der Pflanzensubstanz sind kohlenstoffreichere Verbindungen, welche gemischt mit mehr oder weniger amorpher Kohle die brennbaren Bestandteile des Torfs bilden, während dessen erdige, unverbrennliche Beimengungen von den durch die wiederholten Überschwemmungen zugeführten Schlammmassen herrühren. Die Torfschichten, welche im Laufe langer Zeiträume eine Dicke von mehreren Metern, stellenweise sogar bis 40 m, erreicht haben, werden gewöhnlich so abgebaut, dafs man sie in Ziegelformen absticht und die Stücke an der Luft trocknet. Aber es haften ihnen noch immer 20 bis 30% Wasser an, und da der Aschengehalt 5 bis 20% beträgt, so ist die industrielle Verwendbarkeit des Torfs als Brennstoff, obwohl seine brennbaren Teile reicher an Kohlenstoff sind als das Holz, bisher eine sehr beschränkte geblieben.

Die älteren, unter der Erdoberfläche lagernden fossilen Kohlen: Braunkohle, Steinkohle und Anthracit, haben sich wahrscheinlich in ähnlicher Weise als der Torf gebildet. Man nimmt an, dafs in weit zurückliegenden Zeitperioden, in denen das Klima dem der Tropen glich, also dem Pflanzenwuchs sehr günstig war, auf dem Boden flacher Binnenlandseen gewaltige Waldmoore entstanden. Ihre Flora setzte sich in der Braunkohlenperiode wesentlich aus den Bäumen der Sumpfkoniferen, in der Steinkohlen- und Anthracitperiode vorwiegend aus Palmen, baumartigen Schachtelhalmen und Bärlappgewächsen zusammen. Die Jahr aus Jahr ein inungeheuren Mengen niederfallenden Blattmassen und absterbenden Stämme vermoderten unter dem Schutz des Wassers. Neue Vegetationen wuchsen empor und erlitten dann dasselbe Schicksal. So sammelte sich das vermodernde Material mehr und mehr an, bis besondere Naturereignisse grofse Massen von Schlamm herbeischafften, welche das Waldmoor zudeckten, zugleich aber den Boden für ein neues Moor vorbereiteten. Indem sich diese Vorgänge wiederholten, bildeten sich abwechselnd schalenartige, mehr oder weniger mächtige Schichten vermodernder Pflanzensubstanz, sogenannte Kohlenflöze, und Schichten von Sand, Kalk oder Ton.

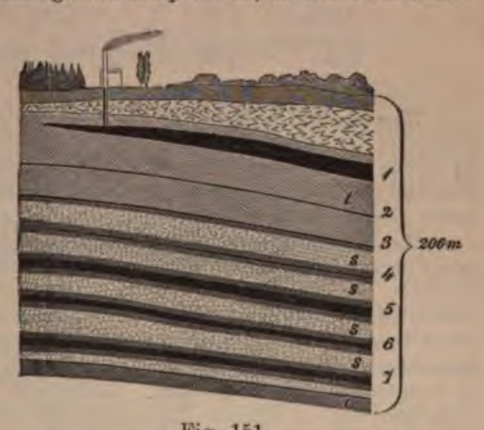


Fig. 151.
Ein Durchschnitt aus dem oberschlesischen Steinkohlenrevier.

Die umstehende Tafel führt ein im Abbau begriffenes Braunkohlenflöz aus der Niederlausitz vor. Die Sohle desselben, das Liegende genannt, sowie die deckende Schicht, das Hangende, sind freigelegt und zeigen die 2 bis 3 m dicken, der Struktur nach gut erhaltenen Stammstümpfe der jetzt nur noch in Nordamerika vorkommenden Sumpfzypresse Taxodium distichum. Fig. 151 stellt einen Durchschnitt durch sieben Flöze aus dem oberschlesischen Steinkohlenrevier vor. Sie sind in Tonschieferschichten t eingeschlossen, denen die Sandsteinschichten s zwischengelagert sind. Bis zum Flöz 1 ist ein Schacht abgeteuft.

In den Kohlenflözen schreitet die Vermoderung ununterbrochen bis auf den

heutigen Tag fort, wenn auch in andrer Form als früher, wo sie unter der Mitwirkung des Wassers stattfand. Die Vorgänge gehen darauf hinaus, dafs sich der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt der vermodernden Massen allmählich verringert, indem diese Elemente in Verbindung mit Kohlenstoff in Gestalt der dem Bergmann so häufig zum Verderben gereichenden brennbaren Grubengase (schlagende Wetter) entweichen. Je älter also die Kohle ist, um so reicher ist sie an amorphem Kohlenstoff, aber um so ärmer an Kohlenstoffverbindungen, bis schliefslich in der ältesten Kohle, dem Anthracit, ein schon sehr reiner Kohlenstoff vorliegt, welcher fast dem Steinkohlenkoks gleichkommt. Die Tabelle IX enthält die durchschnittliche Zusammensetzung der fossilen Kohlen, sowie des Holzes, der Holzkohle und des Koks und läfst erkennen, dafs die Vermoderung der Pflanzensubstanz im Verlaufe langer Zeiten schliefslich zu ähnlichen Ergebnissen führt, wie die trockne Destillation.

Tabelle IX.

Brennstoff	Organische Kohle frei von Wasser und Asche				Asche %	Wasser, lufttrocken %	Heizwert pro kg in Cal (1 Cal = 1000 cal)
	C	H	O	N			
Holz	45	6	48	1	1,5	18 - 20	2700
Torf	60	6	32	2	5—20	20—30	3500
Braunkohle	70	5	24	1	3—30	15	3000—6000
Steinkohle	82	5	12	1	1—15	4	6600—8000
Anthracit	94	3	3	Spur	1,5	2	7000—8000
Holzkohle	95	1,7	3,4	—	4	6,5	8080
Koks	96	0,7	2,5	1	3,4—11	2	7700

Eine scharfe Grenze der drei fossilen Kohlenarten Braunkohle, Steinkohle und Anthracit ist nicht zu ziehen. Die jüngere von ihnen, die Braunkohle, erkennt man im allgemeinen daran, dafs sie auf einer matten Porzellanplatte einen braunen Strich gibt und die Kaliumhydroxydlösung in der Wärme bräunt, während die beiden andren dieser Lösung keine Färbung erteilen und einen schwarzen Strich erzeugen.

Man unterscheidet verschiedene Arten der **Braunkohle,** welche je nach dem Alter in der Struktur und Zusammensetzung differieren. Hervorzuheben sind der holzähnliche Lignit, die glanzlose Erdkohle, die in der Form der Schweel-, Boghead- und Kannelkohle besonders reich an Bitumen (verändertes Harz) ist, und die glänzende Pechkohle, die in der Form des Gagats oder Jets polierbar ist und zu Schmucksachen verarbeitet wird. Ist der Wassergehalt der Braunkohlen nicht zu hoch (Böhmen), so werden sie direkt verfeuert. Anderseits werden sie pulverisiert, das Pulver wird getrocknet und zu den für Zimmerheizung so beliebten Briketts komprimiert, wobei der eigne Bitumengehalt als Bindemittel gewöhnlich ausreicht. In Preufsen zeichnet sich durch Braunkohlenlager besonders das Saalegebiet aus.

Die **Steinkohle** ist ungleich häufiger und wichtiger als die Braunkohle. Sie wird stets in Schächten von gröfserer oder geringerer Tiefe gefördert. Drei Viertel der deutschen Steinkohlen stammen aus dem Ruhrbecken, ein Achtel liefert Schlesien, den Rest das Saargebiet und das Königreich Sachsen. Man unterscheidet die Fett- oder Flammkohlen, welche bei der trocknen Destillation einen zusammengesinterten Koks hinterlassen und auf Grund ihres noch genügend hohen Wasserstoffgehalts brennbare Gase liefern (Kokereien und Leuchtgasfabriken), und die Mager- oder Sandkohlen, die zwar jene Eigenschaften nicht besitzen, sich aber durch einen höheren Heizwert auszeichnen und sich daher dem Anthracit nähern. Das bei der Aufbereitung der Steinkohlen abfallende Steinkohlenklein wird mit Bindemitteln (Teer, Melasse) gemischt und zu Briketts komprimiert, die auf Schiffen und Lokomotiven verbrannt werden.

Der **Anthracit,** der namentlich in der Union vorkommt, ist eine harte, spröde, glänzende und bitumenarme Kohle, die nur bei gutem Luftzug brennt, aber den Vorzug hat, viel Hitze bei wenig Rauchentwicklung zu liefern.

Das Deutsche Reich fördert soviel Steinkohlen als es verbraucht. Man schätzt die Gesamtvorräte der Kohlen in der Union auf 684000 Mill. t. in Europa auf 360000 Mill. t, von denen auf Grofsbritannien 200000, auf das Deutsche Reich 112000 Mill. t fallen.

Statistik der Kohlenförderung 1897.

Tabelle X.

Länder	Förderung in Mill. t.	Prozent der Gesamtförderung
Grofsbritannien	202 Steink.	33
Union	179 „	29
Deutsches Reich	91 „ + 27 Brk.	19
Frankreich	30 „	5
Belgien	22 „	3,5
Östreich	12 „ + 19 „	5
Rufsland	10 „	1,7
die übrigen Länder	20 „	3,4
Summa	610 Mill. t. = 4400 Mill. M.	100

§ 46.

Die Verbindungen des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff verhält sich in chemischer Beziehung ganz wie ein Nichtmetall. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt er an der Luft unverändert wie der Schwefel. Erst nach dem Erhitzen auf Weifsglut verbrennt er an der Luft, schneller in reinem Sauerstoff, unter Glüherscheinung zu dem gasförmigen Kohlendioxyd CO_2, aus dessen Formel die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms, die dasselbe in allen seinen Verbindungen beibehält, hervorgeht. Auch den Oxyden der Schwermetalle vermag er in der Hitze den Sauerstoff zu entziehen, eine Eigenschaft, die ihn für die heutige Metallgewinnung unentbehrlich macht. Aus der Schwefelsäure und Salpetersäure nimmt er ebenfalls Sauerstoff auf und geht in Kohlendioxyd über, während jene Säuren reduziert werden. Mit dem Schwefeldampf verbindet er sich bereits bei Rotglut zu einem Gas, welches sich leicht zu einer Flüssigkeit, dem Schwefelkohlenstoff CS_2, kondensiert. Derselbe entzündet sich schon bei 149°. Er ist als Lösungsmittel für verschiedene Stoffe, auch für Fette, von einiger Bedeutung. Auch mit dem Wasserstoff geht der Kohlenstoff direkt eine Verbindung ein, das Acetylen C_2H_2, nicht aber mit den Halogenen (aufser dem Fluor).

Ist auch die Zahl dieser Verbindungen, welche der elementare Kohlenstoff synthetisch erzeugt, gering, so sind doch die auf indirektem Wege entstehenden Kohlenstoffverbindungen aufserordentlich zahlreich und mannigfach. Zwar beteiligen sich an diesen Verbindungen aufser dem Kohlenstoff gewöhnlich nur der Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, seltener die Halogene und der Schwefel. Aber einerseits vermögen sich innerhalb der Molekel dieser Verbindungen die Kohlenstoffatome in gröfserer Anzahl, bis 60 und mehr, aneinander zu ketten, anderseits kann der molekulare Bau aus der gleichen Zahl

und Art der Atome sehr variieren. Beide Umstände vermehren die Zahl der Kohlenstoffverbindungen fast ins Unendliche. Diese Eigentümlichkeit findet sich in solchem Maſse bei keinem Element wieder. Daher pflegt man die Kohlenstoffverbindungen in einem besondern Teil der Chemie zu behandeln, welchen man als organische Chemie bezeichnet. In gewissem Sinne ist dieser Name gerechtfertigt, da der Körper aller Organismen sich aus Kohlenstoffverbindungen aufbaut. Indessen hat die Chemie eine Menge kohlenstoffhaltiger Stoffe, die nicht an den Lebensfunktionen der Pflanzen und Tiere Anteil nehmen, dargestellt, sowie es ihr auch anderseits gelungen ist, auf Grund der Kenntnisse über die anorganischen Vorgänge viele der Produkte der Lebewesen künstlich zu erzeugen.

Aus der Fülle der Kohlenstoffverbindungen seien hier die wichtigsten in aller Kürze zusammengestellt.

§ 47.

Kohlenwasserstoffe.

Das Methan CH_4 ist ein farbloses, brennbares Gas. Es bildet sich bei der Vermoderung der Pflanzen in den Sümpfen (Sumpfgas), sowie bei der fortschreitenden Verkohlung innerhalb der Kohlenflöze (Grubengas) und ist ein nie fehlender Bestandteil unter den Produkten der trocknen Destillation der Brennstoffe.

Tritt im Methan für ein Wasserstoffatom die Gruppe CH_3 ein, so entsteht das Äthan C_2H_6 oder $CH_3—CH_3$, aus diesem durch Wiederholung jener Substitution das Propan C_3H_8 oder $CH_3—CH_2—CH_3$, aus diesem das Butan C_4H_{10} oder $CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ etc. Die Zahl der so verketteten Kohlenstoffatome steigt bis 60. Alle diese Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n+2}$ stellen eine Reihe dar, die man als die der Paraffine bezeichnet, weil ein Gemisch der höheren Glieder dieser Reihe das Paraffin ist.

Bei der trocknen Destillation der Schweelkohlen, die in der Nähe von Weiſsenfels im groſsen betrieben wird, ergibt sich als Teer ein dickflüssiges Gemenge von Paraffinen. Diese werden bei vermindertem Druck auf Grund ihres verschiedenen Siedepunkts durch fraktionierte Destillation in Benzin (Leuchtstoff, Benzinmotoren, chemische Wäscherei), in Solaröl (Leuchtstoff in Lampen), in Paraffin (Kerzenmaterial) und schweres Rohöl (Heizmaterial der deutschen Marine) geschieden.

Die fraktionierte Destillation läſst sich durch einen schnell ausführbaren Versuch erläutern, wenn man 0,4 ccm Benzol (Siedepunkt 80.36°), 8 ccm Ameisensäure (Siedepunkt 99°) und 2 ccm Benzylalkohol (Siedepunkt 206.5°) mischt und einen Teil des Gemisches im Reagensglas zum Sieden erhitzt. Jene drei Stoffe entweichen der Reihe nach in Dampfform und sind dadurch zu erkennen, daſs der erste und letzte mit stark leuchtender Flamme, der zweite dagegen mit farbloser Flamme verbrennt.

Ein Gemisch von Paraffinen ist ferner das flüssige, fast schwarze, durch Bohrlöcher seit 1859 aus der Erde geförderte pennsylvanische Rohpetroleum. Dasselbe wird wie der Braunkohlenteer verarbeitet und liefert ähnliche Fraktionen. Dem Solaröl entspricht das Leuchtpetroleum, dem Paraffin entsprechen die Schmier-

ile (für Maschinen und Eisenbahnwagen) und die **Vaseline** (für pharmazeutische Zwecke). Die am leichtesten siedenden Paraffine, die **Benzine**, müssen aus einem in Lampen zu verbrennenden Petroleum bis zu einem gewissen Grade abgeschieden sein, da sonst ihre mit Luft gemischten Dämpfe leicht Explosionen zur Folge haben würden. Daher verlangt das deutsche Gesetz, dafs der **Entflammungspunkt** des importierten Petroleums höher liegt als 21°. Folgender Versuch wird diesen Begriff erläutern. Das im Wasserbad B (Fig. 152) stehende Blechgefäfs enthält etwas Petroleum A. Im Kork C, der in der Mitte die 3 cm weite von der Bleiplatte E bedeckte Durchbohrung D hat, sind die Kupferdrähte F und G befestigt, zwischen deren unteren Enden oberhalb A mittels eines kleinen Induktoriums ein Funkenstrom erzeugt wird. Kommt das Gemisch von Petroleumdampf und Luft zur Explosion, so wird E abgeworfen. In diesem Moment darf das Thermometer H nicht über 21° anzeigen.

Die russischen Erdölquellen von Baku, welche, obwohl seit alten Zeiten bekannt, erst seit 1872 industriell ausgebeutet werden, liefern ein den Paraffinen ähnliches Naturprodukt, welches ärmer an Leuchtpetroleum, aber reicher an schweren Ölen ist als das amerikanische. Diese schweren Öle finden unter dem Namen **Masut** in dem an Kohlen armen Rufsland zum Heizen der Dampfschiffe und Lokomotiven eine wichtige Verwendung.

Im Jahre 1896 waren Amerika mit 50%, Rufsland mit 47% und die übrigen Länder (Galizien, Rumänien) nur mit 3% an der Gewinnung von Rohpetroleum beteiligt.

Die im Jahre 1897 im Deutschen Reich eingeführten 874000 t Petroleum hatten einen Wert von 220 Mill. M. (inkl. 52½ Mill. M. Zoll) und repräsentierten einen Leuchtwert, welcher den des deutschen Leuchtgases (Argandbrenner) um das Dreifache übertraf.

In Galizien wird der paraffinartige **Ozokerit**, welcher als Rückstand der natürlichen Verdunstung von Rohpetroleum angesehen wird, auf **Ceresin**, eine als Ersatz für Bienenwachs dienende Masse, verarbeitet. Auch der zu Strafsenpflaster gebrauchte **Asphalt** ist ein natürliches Erdölprodukt.

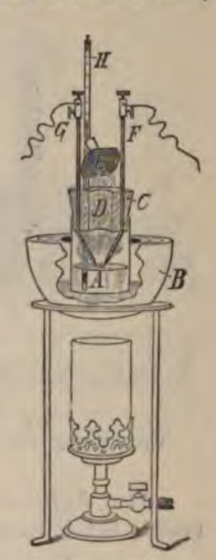


Fig. 152. Entflammungspunkt des Petroleums.

Denkt man sich in der Molekel eines Kohlenwasserstoffs der Paraffinreihe zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch zwei Valenzen, statt durch eine, aneinander gebunden, wodurch die Gesamtzahl der Wasserstoffatome um 2 vermindert wird, so geht er über in ein Glied der Reihe C_nH_{2n}. Wenn ferner die Zahl der Bindungen zwischen zwei Kohlenstoffatomen auf 3 steigt, so gelangt man zur Reihe C_nH_{2n-2}. Die Anfangsglieder dieser beiden Reihen sind das Äthylen C_2H_4 oder $CH_2=CH_2$ und das Acetylen C_2H_2 oder $CH\equiv CH$, zwei mit hell leuchtender Flamme brennende Gase, von denen das letztere, nachdem man für dasselbe im Jahre 1895 eine rentable Darstellungsmethode gefunden hat, für Beleuchtungszwecke vielfach verwendet wird, aber auch in theoretischer Hinsicht von Bedeutung ist.

Das **Acetylen** wird mittels des **Calciumkarbids** CaC_2 gewonnen. Letzteres wird in grofsem Mafse in den Karbidwerken fabriziert, indem man die Reaktion eines körnigen Gemisches von gebranntem Kalk und Koks nach der Gleichung:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO$$

unter der Mitwirkung einer starken Wärmequelle, wie sie nur der elektrische Lichtbogen entwickelt, zur Ausführung bringt. Der Vorgang ist also kein

elektrolytischer, sondern ein thermoelektrischer. Folgender Versuch demonstriert die Karbidfabrikation. Der Graphittiegel B (Fig. 153) ist in den Ring der Klemme A fest eingesetzt und mittels dieser mit dem negativen Pol einer starken galvanischen Batterie (30 Akkumulatoren) verbunden. Der positive Pol ist an den durch den Schieferklotz D isolierten Eisenstab C angelegt, welcher an dem verschiebbaren Halter F den Lichtbogenkohlestab G trägt. Ist der Lichtbogen zwischen G und B hergestellt, so schüttet man nach und nach das Reaktionsgemisch (56 Gewt. gebrannten Kalk und 36 Gewt. Kokspulver) in B ein. Die Fig. 153 zeigt am Boden des Tiegels bereits etwas Karbid im geschmolzenen Zustand. In dem Maſse, als dieses sich bildet, hat man F emporzudrehen.

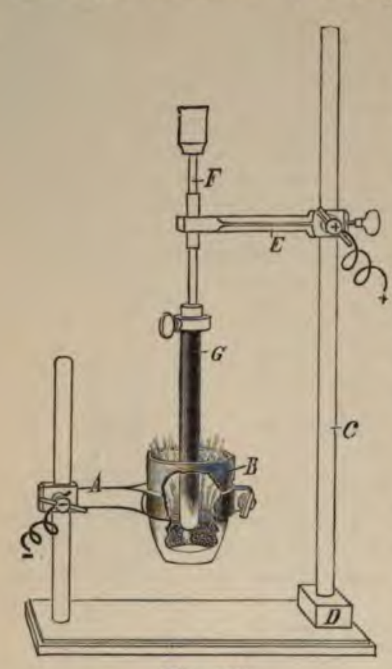
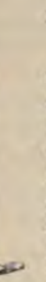


Fig. 153.
Darstellung von Calciumkarbid.

Das **Calciumkarbid** ist beim Erstarren eine bronzefarbige, krystallisierte Masse, die in geschlossenen Gefäſsen aufbewahrt werden muſs. Sowie nun die Sulfide und Phosphide bei Zusatz von verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff bezw. Phosphorwasserstoff entwickeln, so entsteht aus dem Calciumkarbid, und zwar schon beim Eintragen in Wasser, der Kohlenwasserstoff C_2H_2:

$$CaC_2 + 2H_2O = C_2H_2 + Ca(OH)_2.$$

Der Apparat Fig. 154 zeigt die Acetylenbildung im kleinen; ein erbsengroſses Stück Karbid erzeugt, indem es unter Einwirkung des Wassers in weiſses Calciumhydroxyd übergeht, soviel Acetylen, daſs es ein Flämmchen mehrere Minuten unterhält.


Fig. 154.
Acetylenflämmchen.

Da das aus rohen Materialien erhaltene Karbid stets etwas Calciumnitrid, Calciumsulfid und Calciumphosphid enthält, so mischen sich dem Acetylen Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff bei, welche dem an sich nicht unangenehm riechenden Acetylen einen üblen Geruch erteilen. Diese Verunreinigungen würden beim Verbrennen des Gases störende Produkte erzeugen, sind also abzuscheiden. Wie dies geschieht, zeigt der Apparat Fig. 155. In den seitlichen Tubus B der mit Wasser gefüllten Flasche A trägt man das Karbid ein, leitet das Gas durch die Waschflasche C, in welcher durch angesäuerte Kupfersulfatlösung das Ammoniak und der Schwefelwasserstoff gebunden werden, führt es durch den Reiniger D, in welchem dem bei E eintretenden Gase durch den auf den Sieben F liegenden Chlorkalk der Phosphorwasserstoff entzogen wird, und läſst es schlieſslich in den Brenner G gelangen. Letzterer trägt einen Aufsatz aus Speckstein, zwischen dessen Gabelästen sich aus den schräg aufeinander treffenden, sehr dünnen und mit Luft gemischten Gasströmen die Flamme bildet, ohne daſs diese den Speckstein selbst berührt.

Um für Versuche mit Acetylen gröſsere Mengen dieses Gases zur Verfügung zu haben, kann man sich des aus Blech hergestellten Apparates Fig. 156 bedienen, in

‹m, ähnlich wie in einem Kippschen Apparat (S. 31), das Gas erzeugt und ‹eitig aufgesammelt wird. In dem mit einer Kochsalzlösung[1]) gefüllten Gefäfs A ‹ Gasableitungsröhre B mit dem Hahn C befestigt. ‹locke F, welche sich mittels der Gleitrollen E E ‹n Stäben D D je nach der Gasmenge auf und ab ‹t, trägt an ihrer Decke den mit Löchern versehenen ‹dbehälter G. Ist durch Öffnen des Hahns C die ‹us F entfernt, so kommt G mit dem Wasser in Be-



Fig. 155.
Darstellung und Reinigung des Acetylens.

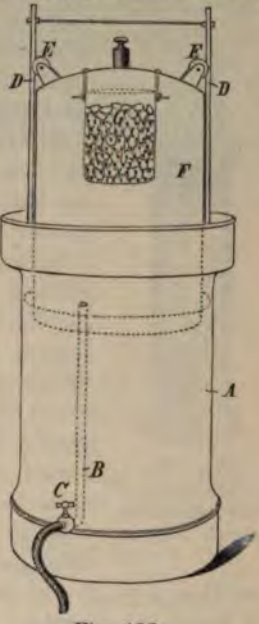


Fig. 156.
Acetylenentwickler.

‹ng; die Gasentwicklung geht vor sich und treibt die Glocke in die Höhe. Durch ‹hte, die man der Decke von F aufsetzt, kann man den Gasdruck verstärken.

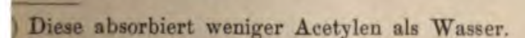
Das Acetylen ist der einzige Kohlenwasser- ‹ der sich synthetisch darstellen läfst. ‹ den 1 l grofsen Kolben (Fig. 157) leite Wasserstoff und zünde, nachdem alle Luft ver- ‹t ist, das aus dem oben angebrachten Brenner ‹ömende Gas an. Erzeugt man nun zwischen ‹ den seitlichen Tuben befestigten Kohlestäben ‹elektrischen Lichtbogen, so wird die Wasser- ‹mme leuchtend, ein Zeichen, dafs sich der ‹rstoff im Kolben mit der weifsglühenden ‹ verbunden hat. Bei diesem synthetischen ‹ng wird ein grofser Teil der Wärme des Licht- ‹s in das Acetylen aufgenommen, und zwar ‹ 22,4 l 50 000 cal:

$$2\,C + H_2 = C_2H_2 - 50\,000 \text{ cal.}$$

Acetylen ist also ein endothermischer Stoff ‹3). Wahrscheinlich macht die dreifache ‹ng der Kohlenstoffatome diese Zufuhr von



Fig. 157.
Synthese des Acetylens.



[1]) Diese absorbiert weniger Acetylen als Wasser.

Energie erforderlich. Daher spaltet es sich leicht wieder in seine Elemente. Entwickelt man in dem Zylinder (Fig. 158) durch Übergießen einer frischen Chlorkalklösung mit Salzsäure Chlor und wirft einige erbsengroße Stücke Karbid in die Lösung, so wird das entbundene Acetylen durch das Chlor unter Ausscheidung von Rufs und Bildung einer grofsen Flamme zersetzt. Auch schon beim Erhitzen auf 780 ⁰ tritt die Spaltung des Acetylens ein. Man leite es durch ein Glasrohr A (Fig. 159), zünde es bei B an und erhitze das Rohr mit einem breiten Brenner. Hat das Glas die Temperatur von 780 ⁰ an den erhitzten Stellen angenommen, so bedecken sich dieselben mit einer dicken Rufsschicht, wobei ein Teil des ausgeschiedenen Kohlenstoffs zum Glühen kommt, ein Zeichen, dafs innerhalb des Rohrs im Moment der Zersetzung die hohe Bildungswärme des Acetylens frei wurde. Dieser Versuch erklärt die aufserordentliche Leuchtkraft der in der Luft brennenden Acetylenflamme, welche die des Leuchtgases, wenn es in dem bekannten Auerschen Brenner verbrannt wird, um das Dreifache übertrifft. Er erläutert aber auch, welche grofsen Energiemengen die Elektrizität bei der Bildung des Karbids in demselben in Gestalt chemischer Energie aufgespeichert hat, und zeigt recht deutlich das Wesen der chemischen Energie als der latent gewordenen, transportablen Energieform. Aus 1 kg Calciumkarbid, welches irgendwo in einem Gebirge mit Hilfe einer durch einen Wasserfall betriebenen Dynamomaschine erzeugt und nach irgend einem andern Ort transportiert wurde, kann man daselbst 300 *l* Acetylen darstellen, welche ausreichen, einen Brenner, dessen Flamme so hell ist wie das Licht von 30 Kerzen, 17 Stunden lang zu speisen.



Fig. 158. Zersetzung des Acetylens durch Chlor.

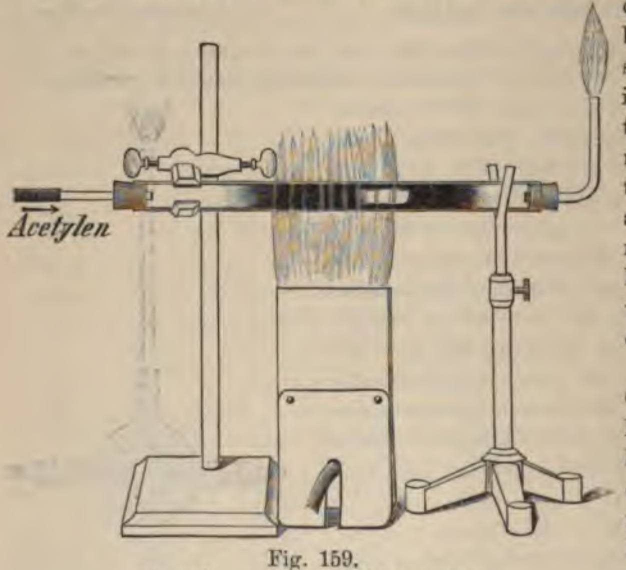


Fig. 159. Acetylen wird bei 780⁰ zersetzt.

Daher hat sich das Calciumkarbid für Beleuchtungszwecke an vielen Orten eingeführt, wo eine Leuchtgasfabrik noch nicht existierte. Indessen bedürfen die privaten Acetylenanlagen einer sorgfältigen Überwachung, da die Explosionen der Acetylen-Luft-Gemische von besonderer Heftigkeit sind.

Außer den Kohlenwasserstoffen, in deren Molekeln die Kohlenstoffatome ı einer beiderseits offenen Kette aneinander gelagert sind, gibt es solche, bei nen die Kohlenstoffatome einen Ring bilden. Der wichtigste derselben ist s **Benzol** C_6H_6:

```
            H
            |
            C
    H    /  ‖  \    H
     C              C
     |              |
     ‖              |
     C              C
    H    \     /    H
            C
            |
            H
```

Das Benzol wird aus dem Steinkohlenteer gewonnen und hat als Ausgangs-unkt für die fabrikmäßige Gewinnung vieler Stoffe eine hohe Bedeutung.

Aufgaben:

131. Wieviel kg eines 90prozentigen Calciumkarbids werden verbraucht, um bei 20° nd einem Druck von 780 mm einen Gasometer von 2 m Höhe und 1,5 m Durchmesser nit Acetylen zu füllen?

132. Zur Erzeugung eines Acetylenlichts von 30 Kerzen sind pro Stunde 21,5 *l* cetylen erforderlich. Wieviel kg Karbid, welches pro kg 300 *l* Gas liefert, sind ötig, um einen Raum mit 120 Kerzen 7 Stunden zu erleuchten, und wie verhält sich er Preis dieser Beleuchtung zu dem einer Beleuchtung mit elektrischem Glühlicht, enn 1 kg Karbid 0,30 M und 100 Kerzenstunden Glühlicht 0,20 M kosten?

133. Die Verbrennungswärme von 1 Mol Acetylen ist 310000 cal, die von 12 g Kohlenstoff 96000 cal und die von 1 g Wasserstoff 34000 cal. Wie groß berechnet sich ieraus die Bildungswärme des Acetylens?

§ 48.

Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Von den Kohlenwasserstoffen leitet man die andern Kohlenstoffverbindungen b. Durch Substitution eines oder mehrerer, an je einem Kohlenstoffatom aftender Wasserstoffatome durch je eine Gruppe OH entstehen die ein- bezw. ehrwertigen Alkohole. Die Kohlenwasserstoffreste nach Abzug der OH-gruppen er Alkohole heißen Alkyle. So gehen aus dem Methan und Äthan die ein-ertigen Alkohole $CH_3(OH)$ und $C_2H_5(OH)$, der Methyl- bezw. Äthylalkohol, eren Alkyle CH_3 und C_2H_5 sind, hervor; ihre Formeln können auch $H \cdot CH_2(OH)$ nd $CH_3 \cdot CH_2(OH)$ geschrieben werden. Obwohl die Alkohole keine Elektro-te sind, verhalten sie sich doch wie Basen (die Alkyle also wie Metallatome), sofern das Hydroxyl durch Säurereste ersetzt werden kann. Derartige erbindungen, z. B. Äthylnitrat $C_2H_5 \cdot (NO_3)$, entsprechen den Salzen und ißen **Ester**. Tritt für den Wasserstoff des Hydroxyls eines einwertigen lkohols das Alkyl ein, so ergibt sich ein **Äther**. Dieser entspricht mithin nem Metalloxyd. Der bekannteste Äther, der schlechthin Äther genannt rd, ist der **Äthyläther** $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$ oder $(C_2H_5)_2O$.

Von den mehrwertigen Alkoholen sei das mit drei Hydroxylgruppen ausgestattete Glycerin $C_3H_5(OH)_3$, eine ölige, süfs schmeckende, in Wasser lösliche Flüssigkeit, genannt.

Diejenigen Alkohole, deren Hydroxyl nebst zwei Atomen Wasserstoff an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, können zwei Wasserstoffatome durch Oxydation verlieren, so dafs aus der einwertigen Gruppe $CH_2(OH)$ die einwertige Gruppe $-C{\overset{O}{\underset{H}{\lt}}}$ wird. Solche Oxydationsprodukte der Alkohole heifsen Aldehyde. Ein für Desinfektionszwecke sehr wirksamer Aldehyd ist der vom Methylalkohol abgeleitete Formaldehyd $H \cdot CHO$, dessen 40prozentige Lösung Formalin genannt wird.

In naher Beziehung zu den mehrwertigen Alkoholen und Aldehyden steht die grofse und wichtige Gruppe der Kohlehydrate. Zu ihr gehören die Zuckerarten, welche in Wasser löslich sind und süfs schmecken, sowie die Stärke $C_6H_{10}O_5$ und die Cellulose $C_6H_{10}O_5$, welche in Wasser unlöslich sind. Von den Zuckerarten sind vor allem der in süfsen Früchten vorkommende Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$, sowie der im Halm des Zuckerrohrs und in dem Saft der Runkelrüben enthaltene Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ nebst dem diesem ähnlichen Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ zu nennen.

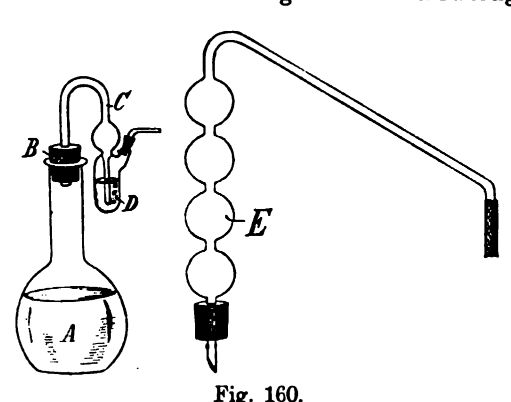


Fig. 160.
Gärkolben.

Der Traubenzucker, wie er in dem ausgeprefsten Safte der Weinbeeren enthalten ist, oder wie er sich unter dem Einflufs gewisser katalytisch wirkender Stoffe aus der Stärke der Gerstenkörner und der Kartoffeln unter Wasserbindung bildet, zerfällt in wäfsrigen Lösungen, wenn diesen eine Quantität Hefe zugefügt wird, infolge der Lebenstätigkeit derselben in Äthylalkohol und Kohlendioxyd:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_5(OH) + 2\,CO_2.$$

Hierauf beruhen die Gärungsgewerbe, deren wichtigste Produkte der Wein, das Bier und der Äthylalkohol, der auch kurz Alkohol oder Spiritus genannt wird, sind. Um den so wichtigen Vorgang der Gärung zu demonstrieren, löse man im Kolben A (Fig. 160) 200 g Kandis in 1 *l* Wasser, füge etwa 50 g Hefe und ein Gemisch von 13 g weinsaurem Ammonium, 0,3 g Bittersalz, 0,3 g Calciumphosphat und 3 g Kaliumphosphat hinzu, verschliefse den Kolben mit einem Pfropfen, welcher den mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Apparat B trägt, und überlasse den Kolben einen Tag sich selbst. Sehr bald sieht man Blasen von Kohlendioxyd entweichen. Der hierdurch bedingte Gewichtsverlust ist mit der Wage leicht festzustellen. Um nach 24stündiger Gärung den Alkohol nachzuweisen, setze man auf die Öffnung des Kolbens A den Apparat C, welchem man zweckmäfsig noch einen vertikalen Kühler anschliefst, und bringe die Masse zum Sieden. Der abdestillierende, verdünnte Alkohol läfst sich an seiner Brennbarkeit erkennen. Da reiner Alkohol schon bei 78° siedet, so ist auch der

is desselben im Lagerbier leicht zu liefern, wenn man die fraktionierte Destil-
m Apparat (Fig. 161) ausführt. Etwa $^1/_2$ *l* abgestandenes Bier erhitze man in
Kolben, welchem ein 1,5 cm weites und 1,5 m langes Rohr aufgesetzt ist, zum
Nach einigen Minuten gelingt es, den aus dem Rohr entweichenden Alkohol
ünden, und man beobachtet, obwohl das Bier etwa nur 4 % Alkohol enthält,
cm lange, fast eine Minute anhaltende Flamme.

ie durch die Gruppe CH_2OH ausgezeichneten
le gehen unter dem Einfluſs stärkerer Oxyda-
ttel in Säuren über, indem für zwei Wasser-
me ein Sauerstoffatom eintritt und die Karb-
ppe COOH entsteht. Diese organischen Säuren,
e in Wasser löslich sind, verhalten sich wie
lyte, deren Kationen die Wasserstoffatome der
ylgruppe, und deren Anionen die gesamten
der Molekeln sind. Auch kann jener Wasser-
r Karboxylgruppe durch Metalle ersetzt werden,
h wirkliche Salze entstehen. Von besonderer
ung sind die von den Paraffinen ableitbaren,
schen Säuren, welche **Fettsäuren** heiſsen.
lenstoffärmsten derselben sind die **Ameisen-**
$H \cdot COOH$ und die **Essigsäure** $CH_3 \cdot COOH$.
ie bei gewöhnlicher Temperatur festen, kohlen-
chen Glieder der Fettsäurereihe, die **Palmi-**
ure $C_{15}H_{31} \cdot COOH$ und die **Stearinsäure**
$_5 \cdot COOH$ stehen nebst der flüssigen, von
ohlenstoffreihe C_nH_{2n} abgeleiteten **Ölsäure**
$\cdot COOH$ im Zusammenhang mit den **Fetten**.
sowohl die pflanzlichen wie die tierischen,
emenge der Glycerinester dieser drei Säuren,
es **Tripalmitins** $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$, des
earins $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$ und des **Trioleïns**
$(C_{18}H_{33}O_2)_3$. Je mehr letzteres überwiegt, um
cher ist das Fett. Abgesehen von ihrer Be-
g als Nahrungsmittel dienen die Fette zur
ation der Stearinkerzen und zur Gewinnung
eifen. Das **Stearin** ist ein Gemisch von
in- und Stearinsäure. Es wird erhalten, indem
te durch Behandeln mit Wasser oberhalb 200°
cerin und das Fettsäuregemisch, aus welchem
sige Ölsäure durch Abpressen zu entfernen ist,
en werden. Die **Seifen** sind die im Wasser
n Alkalisalze der Fettsäuren, von denen die

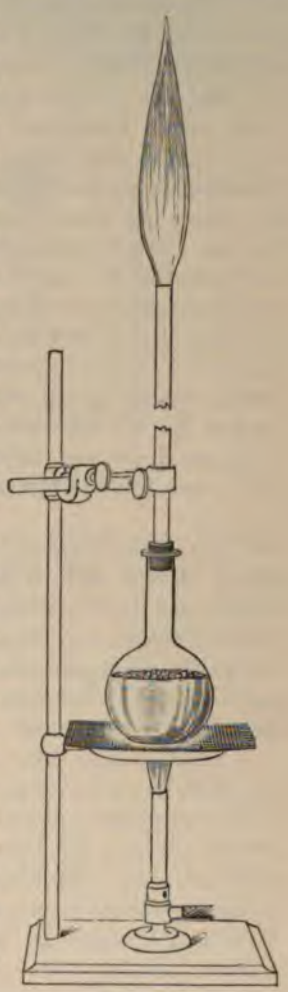


Fig. 161.
Nachweis des Alkohols im Bier.

salze die **weichen**, die Natriumsalze die **harten** Seifen bilden. Sie
durch die Einwirkung der Alkalibasen auf die Fette dargestellt. So
z. B. die Verseifung des Tristearins nach der Gleichung:

$$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 3\,NaOH = C_3H_5(OH)_3 + 3\,C_{17}H_{35} \cdot COONa.$$

Für den Versuch eignet sich besonders die Verseifung des Kokosfettes. 200 g desselben reibe man innig zusammen mit 75 ccm einer Natriumhydroxydlösung, die man erhält, indem man 1 Gwt. $NaOH$ in 2 Gwt. Wasser löst. Hat man etwa 20 Stunden das Gemenge sich selbst überlassen, so ist es erstarrt, und die Kokosseife, welche das Wasser und das Glycerin gleichsam im gefrorenen Zustand eingeschlossen enthält, ist fertig.

Von den zweibasischen, krystallisierenden Säuren sei erwähnt die Oxalsäure $COOH \cdot COOH + 2 H_2O$, auch Zuckersäure genannt, deren saures Kaliumsalz $COOK \cdot COOH$ unter dem Namen Kleesalz (in Oxalisarten) bekannt ist, und die Weinsäure $COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH$ oder $H_2 \cdot C_4H_4O_6$, deren saures Kaliumsalz $KH \cdot C_4H_4O_6$ den Weinstein bildet.

Die von dem Benzol und den ihm verwandten Kohlenwasserstoffen abgeleiteten zahlreichen Verbindungen pflegt man als aromatische zu bezeichnen, weil einige von ihnen früher aus angenehm riechenden Naturprodukten gewonnen wurden. Einen grofsen Teil der künstlichen aromatischen Verbindungen bilden die Teerfarbstoffe, auf deren Darstellung eine sehr ausgedehnte Industrie beruht. Von den einfacheren Benzolabkömmlingen sind die durch ihre Bakterien tötende Wirkung in der Heilkunde wichtigen Antiseptika, der Phenol oder die Karbolsäure $C_6H_5(OH)$ und die Salicylsäure $C_6H_4(OH) \cdot COOH$ hervorzuheben. Die in den Galläpfeln vorhandene Gallussäure $C_6H_2(OH)_3 \cdot COOH$ und besonders die mit ihr verwandten, in der Eichenrinde enthaltenen Gerbstoffe vermögen Leim und Eiweifsstoffe zu fällen und daher die tierischen Häute zu dem gegen Fäulnis beständigen Leder zu gerben (s. Alaun).

Die Eiweifsstoffe, welche sich mehr im tierischen als im pflanzlichen Körper bilden und als Bestandteile des Protoplasmas, sowie des Blutes, des Gehirns und der Muskeln an den Lebensfunktionen der Organismen hervorragenden Anteil nehmen, sind ihrem molekularen Bau nach noch nicht bekannt. Aufser den als Organogenen bezeichneten Elementen: Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, enthalten sie Schwefel und in einigen Fällen noch Phosphor. Ihnen chemisch ähnlich sind Leim, Seide, Wolle, Haare, Federn und Horn.

Eiweifsstoffe, Fette und Kohlehydrate sind die notwendigen Bestandteile der Nahrungsmittel der Tiere und des Menschen. Die Tätigkeit der Verdauungsorgane beruht darauf, jene Stoffe so zu verändern, dafs sie von der Schleimhaut des Darms aufgenommen werden können. Diese Veränderung geschieht, indem die Eiweifsstoffe durch das aus den Magendrüsen abgeschiedene Pepsin in lösliche Peptone, ferner die Stärke, das wichtigste der Kohlehydrate, durch den Speichel in Zucker, und die Fette durch die von der Leber abgesonderten Gallensubstanzen in eine sehr feine Emulsion verwandelt werden.

Die Wirkung der Gallenstoffe auf Fette entspricht der der Seife. Fügt man zu 250 g Wasser 10 ccm Rüböl und schüttelt, so sondert sich letzteres nach einigen Minuten sehr bald wieder vom Wasser ab. Wiederholt man aber das Schütteln, nachdem man 20 ccm flüssige Seife (Bumkesche Seife) zugesetzt hat, so ergibt sich eine der Milch ähnliche Emulsion, in welcher das Fett sehr fein verteilt ist. Der Versuch erläutert auch die Wirkungsweise der Seife beim Waschen.

Aufgabe:

134. Eine Traubenzuckerlösung, welche auf 100 *l* Wasser 10 g Traubenzucker enthält, wird der Gärung überlassen. Wieviel Prozent Zucker sind in Alkohol verwandelt, wenn der Gewichtsverlust 3,4 g beträgt, und wieviel g Alkohol sind entstanden?

§ 49.

Kohlendioxyd und Kohlenoxyd.

s der Kohlenstoff bei genügender Sauerstoffzufuhr unter Glüherscheinung
ı farblosen Gase verbrennt, welches im Kalkwasser einen weifsen Nieder-
ervorruft, ist bereits S. 17 erörtert. Dieses Gas ist das Kohlen-
. CO_2. Nach sei-
nel sind die vier
ı des Kohlen-
ıs durch die
Sauerstoffatome
lig gesättigt.
ermag es keinen
ff mehr aufzu-
ist also nicht
·. Das Kohlen-
gibt aber auch
Sauerstoff nicht
); mithin mufs
ennende Kerze,
ie in das Gas
kt wird, erlöschen. Nur solche Körper, wie metallisches Kalium,
estreben, sich zu oxydieren, besonders grofs ist, sind imstande, auf
des Sauerstoffs des Kohlendioxyds zu verbrennen.

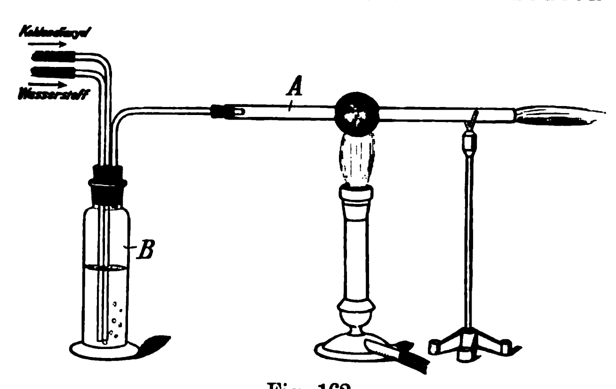


Fig. 162.
Kalium verbrennt im Kohlendioxyd.

ı erhitze im Kugelrohr A (Fig. 162), nach-
Luft von dem in die Waschflasche B ein-
ı Wasserstoff verdrängt ist, metallisches
bis zum Sieden und führe dann statt des
offs das Kohlendioxyd durch den Apparat.
ıe Kaliumdampf verbrennt dann unter
ıeinung, während sich der Kohlenstoff des
oxyds als Rufs abscheidet. Hieraus ist auch
h, dafs ein an sich festes, schwarzes Ele-
standteil eines gasförmigen, farblosen Stoffs
ı.

näfs der Formel CO_2 wiegen 22,4 l des
Normalzustand 44 g, also 1 l 1, 965g. Das
ioxyd ist daher 1,965 : 1,293 = 1,520 mal
· als Luft. Tariert man ein 1 l grofses
las auf der Wage und hält ein anderes,
ılendioxyd gefülltes Becherglas so über
ıls wolle man eine Flüssigkeit hinein-
so zeigt die Wage einen deutlichen
ıg.

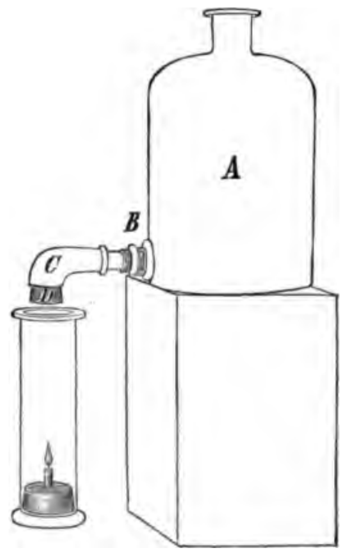


Fig. 163.
Kohlendioxyd ist schwerer als Luft.

der Kohlendioxyd enthaltenden Flasche A
) ist im Tubus B die mit dem Pfropfen D

verschlossene Röhre C befestigt. Sobald D abgenommen wird, erlischt die am Boden des Zylinders brennende Kerze. Auch der in der Fig. 164 dargestellte Apparat ist wohl geeignet, die Schwere des Kohlendioxyds zu demonstrieren, denn in dem Maſse als das durch B eingeleitete Kohlendioxyd im Becherglas A die Luft verdrängt, erlöschen die Kerzenflammen.

1 *l* Wasser löst bei 15 ° 1 *l* Kohlendioxyd von 0 ° und 760 mm Druck auf. Gieſst man in eine mit Kohlendioxyd gefüllte, 2 *l* groſse Flasche 1 *l* Wasser, verschlieſst die Flasche mit einem Hahn, schüttelt kräftig und öffnet dann den Hahn unter Wasser, so wird ein bedeutendes Quantum des letzteren in die Flasche gehoben, ein Zeichen der Gasabsorption. Bei erhöhtem Druck nimmt das Wasser mehr Kohlendioxyd auf, und zwar so, daſs das gelöste Volumen des Gases immer dasselbe bleibt, sein Gewicht aber proportional dem Druck wächst. Das Selterwasser ist eine bei 3 bis 4 Atmosphären hergestellte, angenehm sauer schmeckende Kohlendioxydlösung. Wird der Druck durch Öffnen des Verschlusses einer Selterwasser enthaltenden Flasche aufgehoben, so entweicht aus dem Wasser unter Aufschäumen Kohlendioxyd bis zu solcher Menge, daſs das in Lösung bleibende Gas dem Volumen des Wassers gleichkommt, und erst beim Erhitzen wird auch dieses Kohlendioxydquantum ausgetrieben. Wie im Selterwasser verhält sich das Kohlendioxyd in den moussierenden, alkoholischen Getränken, in denen es sich durch den Vorgang der Nachgärung bildete, aber infolge des Verschlusses der Behälter am Entweichen verhindert wurde. Da das Regenwasser auf seinem Wege durch die Schichten der Erdoberfläche immer mit Kohlendioxyd, welches von vermodernden Pflanzen herrührt, in Berührung kommt, so enthält das Quell- und Brunnenwasser stets Kohlendioxyd, welches ihm den erfrischenden Geschmack verleiht.

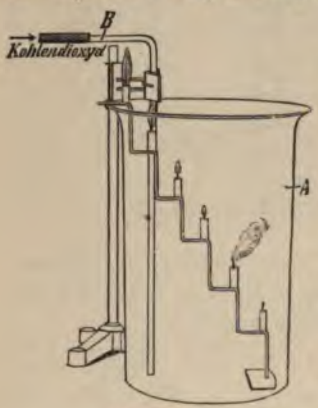


Fig. 164.
Kohlendioxyd ist schwerer als Luft.

Die wäſsrige Lösung des Kohlendioxyds reagiert sauer. Also sind H˙-ionen in der Lösung. Da letztere nur von einer Säure herrühren können, so muſs diese durch die chemische Einwirkung des Kohlendioxyds auf das Wasser entstanden sein. Für sich allein ist die Säure nicht bekannt, denn das Kohlendioxyd entweicht völlig, wenn man versucht, das Lösungswasser zu verdampfen. Aber von der Natriumbase wird das Kohlendioxyd so gebunden, daſs das in der Hitze beständige Salz Na_2CO_3 entsteht. Demnach schreibt man jener hypothetischen Säure die Formel H_2CO_3 zu. Man nennt sie Kohlensäure und ihre Salze Karbonate. Sie gehört zu den schwächsten Säuren, denn die wäſsrige Kohlendioxydlösung färbt den blauen Lackmusfarbstoff nur weinrot und vermag den galvanischen Strom kaum zu leiten. Ferner reagieren die Lösungen der normalen Karbonate, z. B. des Natriumkarbonats Na_2CO_3, alkalisch (S. 143), weil die Anionen $(CO_3)''$ nur in sehr geringer Anzahl exi-

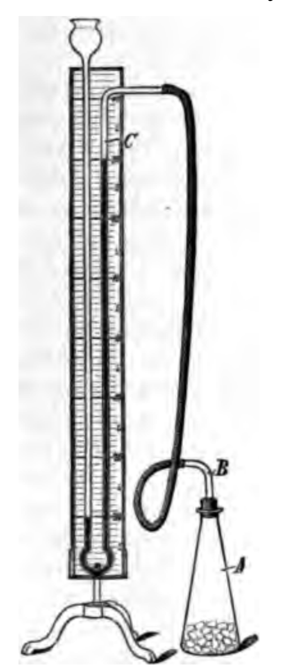
ı und daher unter der Mitwirkung des Wassers sich die Anionen $(HCO_3)'$ $(OH)'$ bilden:

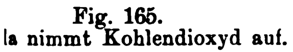
$$Na_2CO_3 + H_2O = Na^{\cdot}(HCO_3)' + Na^{\cdot}(OH)'.$$

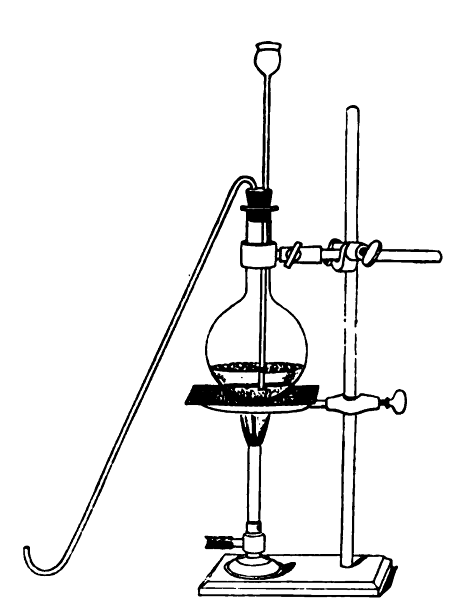
)aher kommt es auch, dafs die Lösung des normalen Natriumkarbonats :ohlendioxyd aufnehmen kann, indem das $Na^{\cdot}(OH)'$ auch zu $Na^{\cdot}(HCO_3)'$ wird:

$$Na^{\cdot}(OH)' + CO_2 = Na^{\cdot}(HCO_3)'.$$

chon feste Sodakrystalle $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$ absorbieren reichlich Kohlen- und gehen unter Beibehaltung ihrer Krystallform (Pseudomorphosen) s weifse Bikarbonat $NaHCO_3$ über, indem sie das erforderliche r in Gestalt ihres Krystallwassers darbieten. Bringt man in den mit




Fig. 165.
la nimmt Kohlendioxyd auf.


Fig. 166.
Entwicklung des Kohlendioxyds aus Natriumbikarbonat.

ıdioxyd gefüllten Kolben A (Fig. 165) einige Sodakrystalle und ver- ıt ihn mit der Röhre B, die mit dem Manometer C verbunden ist, ;t der schnell erfolgende Ausschlag desselben eine kräftige Gasbindung ıber beim Erhitzen des Natriumbikarbonats, möge es trocken oder ge- ·in, macht sich die Flüchtigkeit des Kohlendioxyds geltend, so dafs e entweicht, bis normales Karbonat zurückbleibt:

$$2\,NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

66 stellt den Apparat dar, mittels dessen die Richtigkeit dieses Vor- bewiesen werden kann.

on der Tatsache, dafs eine Sodalösung bei gewöhnlicher Temperatur

aus einem Gasgemisch, wie den Verbrennungsgasen eines Koksfeuers oder den aus den Öfen der Kalkbrennereien entströmenden Gasen, das Kohlendioxyd bindet und in der Hitze dasselbe wieder abgibt, macht man in Fabriken Gebrauch, um dieses Gas im grofsen rein darzustellen.

Von den Karbonaten sind nur die der Alkalimetalle in Wasser löslich und in der Hitze beständig. Die andern Karbonate besitzen diese Eigenschaften nicht. Daher kommen viele derselben als Mineralien, manche, wie das Calciumkarbonat (Kalkstein), sogar als Gesteine in der Natur vor. In der Hitze geben die natürlichen Karbonate Kohlendioxyd ab und gehen in die Metalloxyde über. Es beruht hierauf das Brennen des Kalksteins, welcher als Rückstand den zur Mörtelbereitung so wichtigen gebrannten Kalk liefert:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Die Karbonate des Calciums und einiger anderer Metalle nähern sich den Alkalikarbonaten insofern, als sie bei Gegenwart von Wasser und überschüssigem Kohlendioxyd in Gestalt der Bikarbonate in Lösung gehen, sich aber beim Kochen der Lösungen unter Abspaltung des aufgenommenen Kohlendioxyds als normale Karbonate wieder ausscheiden:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot}(HCO_3)''.$$

Diese Vorgänge lassen sich leicht durch den Versuch feststellen. In einem Kolben füge man unter Umschütteln zu etwa 100 ccm filtrierten Kalkwassers (Lösung des Calciumhydroxyds $Ca(OH)_2$) etwas Selterwasser; es fällt weifses Karbonat $CaCO_3$ (Reaktion auf Kohlendioxyd):

$$Ca^{\cdot\cdot}(OH)_2'' + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Beim Überschufs des Selterwassers verschwindet die Fällung, kehrt aber wieder, wenn man die Lösung zum Sieden erhitzt. Hierdurch erklärt es sich, dafs das Wasser in der Natur stets mehr oder weniger Kalk gelöst enthält, und dafs derselbe beim Sieden des Wassers in den Dampfkesseln in Form des lästigen und zuweilen Explosionen veranlassenden Kesselsteins an den Wänden der Kessel sich festsetzt. Jener Versuch macht es aber auch verständlich, wie das Wasser im Kalkgebirge unter der Mitwirkung des Kohlendioxyds nach langen Zeiträumen grofse, oft viele Kilometer weite Höhlen auswaschen und später, indem es in Tropfenform durch die geschaffenen Räume herabfiel, allmählich die wie mächtige Eiszapfen an der Decke herabhängenden Stalaktiten und die säulenförmigen, vom Boden emporragenden Stalagmiten aufbauen konnte (Fig. 167).

Alle Karbonate werden durch stärkere Säuren, sogar schon durch Essigsäure, unter Entwicklung von Kohlendioxyd in das Salz der betreffenden Säure übergeführt. Hierauf beruht die für Laboratoriumszwecke sehr bequeme Methode der Darstellung des Kohlendioxyds durch Einwirkung der Salzsäure auf Marmor (krystallinisches Calciumkarbonat). Es eignet hierzu der Apparat Fig. 25 oder auch der Kippsche Apparat Fig. 26. Die Gleichung lautet:

$$CaCO_3 + 2\,H^{\cdot}Cl' = Ca^{\cdot\cdot}Cl_2'' + H_2O + CO_2.$$

n stark moussierendes Getränk erhält man mittels des Natriumbikarbonats, ıan eine Selterwasserflasche mit Wasser füllt, 10 g Natriumbikarbonat und 20 g hineinschüttet, dann, nachdem sich das Gemisch zu Boden gesetzt hat, 9 g urepulver zufügt und die Flasche schnell verschliefst. Nach einer Stunde hat es gelöst. Man hüte sich, gröfsere Mengen des Bikarbonats und der Weinınzuwenden, da sonst die Glaswand durch den Druck des sich entwickelnden dioxyds zertrümmert werden könnte.



Fig. 167.
Tropfsteinhöhle.

norme Mengen Kohlendioxydgas men der Erde in vulkanischen den. Aus dem Krater der Vulteigt während der Pausen, welche vaeruptionen unterbrechen, stets n Kohlendioxyd reiche Dampfauf, und weit und breit in der ɔung dringt Kohlendioxyd, sei oder ohne Wasserdampf (Fulen bezw. Mofetten) aus der hervor (Hundsgrotte von Neapel). aupt sind solche Exhalationen, auftreten, meistens als die letzten virkungen ehemals kräftigerer vulher Tätigkeit anzusehen. Reich chen Gasquellen ist in Deutschas Eifelgebiet unweit des Laacher liefert doch im Brohltal ein ɔch jährlich dreiviertel Millionen meter Kohlendioxyd. Auch die ɔrunnen (Selters, Bilin) entcen einem ehemals vulkanischen und führen um so mehr Gas ch, aus je gröfseren Tiefen sie en. Aus den Nauheimer Quellen ı täglich gegen 7000 cbm Kohlenl auf. Vielfach wird, wie bei unweit Höxter, das an der entweichende Gas für industrielle ke in Gasometern aufgefangen. So bieten sich der Industrie verschiedene ergibige Methoden der Gewinnung Kohlendioxyd dar. Das Gas wird entweder zur Fabrikation von Karbonaten Bleiweifs) verwendet, oder es wird, wovon im nächsten § die Rede ist, Komprimierung verflüssigt.

Der Kohlenstoff, besonders in der Form der fossilen Kohlen, ist die gste Wärmequelle der Technik. 1 kg Kohlenstoff liefert beim Verbrennen cal. Zwar kann man mittels andrer Stoffe, wie Wasserstoff, Magnesium und nium, höhere Effekte erzielen und bedient sich ihrer auch in gewissen , wo es auf hohe Temperaturen ankommt, mit gutem Erfolg. Aber für llgemeinen Gebrauch sind sie nicht geeignet, denn sie sind weit teurer als

der Kohlenstoff. Aufserdem reagieren Magnesium und Aluminium viel zu heftig und erzeugen **feste** Oxyde, welche die Luft mit einem unerträglichen Rauch erfüllen würden. Dagegen wird das farblose Kohlendioxydgas durch den Wind leicht in der Luft verteilt. Demnach sind die Kohlen, sowie der Kohlenstoff in Gestalt von Holz und Erdöl für die Technik unersetzlich.

Aber das Element Kohlenstoff ist auch die Energiequelle für die Lebenstätigkeit der Tiere und Menschen, denn ihre Nahrungsmittel, Eiweifs, Fette und Kohlehydrate, sind Kohlenstoffverbindungen. Diese werden in der durch den Verdauungsvorgang veränderten Form durch das Blut den einzelnen Organen zugeführt. Gleichzeitig wird letztern Sauerstoff, welchen der rote Farbstoff (Hämoglobin) der Blutkörperchen in den Atmungsorganen aufgenommen hat, zur Verfügung gestellt, so dafs nun diejenigen Oxydationen vor sich gehen können, durch welche die dem Körper zur Arbeitsleistung nötige Energie dargeboten wird. Das Kohlendioxyd aber, welches als Produkt dieser Oxydationen auftritt, wird teils vom Hämoglobin weggeschafft und in den Atmungsorganen gegen Sauerstoff ausgetauscht, teils durch die Atmungstätigkeit der Haut nach aufsen befördert.

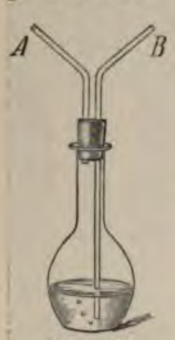
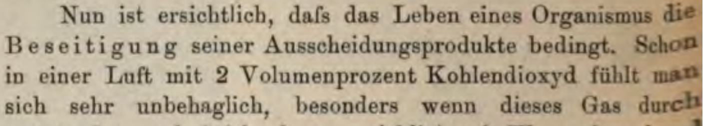


Fig. 168.
Nachweis des Kohlendioxyds in der ausgeatmeten Luft.

Ein Mann scheidet in 24 Stunden 500 *l* Kohlendioxyd ab, ein Quantum, wie es durch die Verbrennung von 280 g Kohlenstoff entstehen würde. Saugt man an der Röhre A der etwas Kalkwasser enthaltenden Flasche (Fig. 168), so dafs die Luft durch B eintritt und das Kalkwasser passiert, so wird letzteres innerhalb einer Minute nur schwach getrübt, denn in 100 ccm Luft sind durchschnittlich nur 0,03 ccm Kohlendioxyd vorhanden. Bläst man aber durch B in das Kalkwasser die durch die Lunge ausgeatmete Luft, welche von jenem Gase 4,4 Volumenprozent, also die 150 fache Menge, enthält, so erfolgt sehr bald die weifse Fällung von Calciumkarbonat.



Nun ist ersichtlich, dafs das Leben eines Organismus die **Beseitigung** seiner Ausscheidungsprodukte bedingt. Schon in einer Luft mit 2 Volumenprozent Kohlendioxyd fühlt man sich sehr unbehaglich, besonders wenn dieses Gas durch Atmungstätigkeit entstanden und infolgedessen reichlich mit Wasserdampf und den noch unerforschten, als „Menschengift" bezeichneten Ausdünstungen gemischt ist. Steigt der Kohlendioxydgehalt der Luft, den man im allgemeinen als den Mafsstab ihrer Reinheit ansieht, auf 3 bis 5 Volumenprozent, so tritt Ohnmacht oder Betäubung ein, und die Zufuhr frischer Luft ist dringend geboten. Bei noch gröfseren Kohlendioxydmengen, wie sie sich z. B. in Kohlengruben und Brunnen ansammeln, vermag das Hämoglobin den Austausch des Kohlendioxyds gegen Sauerstoff nicht mehr zu bewirken, so dafs der Tod durch Erstickung erfolgt.

Die durch das Kohlendioxyd veranlafsten Störungen der Atmungsvorgänge lassen sich, da letztere im wesentlichen einer Verbrennung entsprechen, durch das Verhalten einer Kerzenflamme anschaulich machen. Die Zylinder A und B (Fig. 169) sind den offenen, umgebogenen Enden der Röhre C aufgesetzt. Der Halter D trägt eine kleine Kerze. Die Mündung des Zylinders B ist durch das ringförmige Korkstück E etwas verengt. Die Kerzenflamme brennt ungestört, so lange sie die nötige Luft durch die freie Mündung des Zylinders A ansaugen kann. Setzt man aber den Kork F auf, oder läfst die ausgeatmete Luft aus dem Munde in A eintreten, so wird die Flamme allmählich kleiner und erlischt schliefslich.

Es ist eine Forderung der Hygiene, die Räume, in denen sich Menschen aufhalten, so einzurichten, daſs der Kohlendioxydgehalt der Luft nicht über 0,1 Volumenprozent hinausgeht. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn jedem Erwachsenen pro Stunde 60 cbm frische Luft geboten werden, und falls Lampen brennen, für jede derselben sogar die drei- bis vierfache Luftmenge beschafft wird. Es muſs also der Raum so groſs sein, daſs auf jeden Erwachsenen 20 cbm kommen, und die Luft muſs pro Stunde 3 bis 4 mal durch frische Luft ersetzt werden. Letzteres geschieht durch die Ventilation, wenn das Mauerwerk porös ist und genügend frei steht. Andrenfalls sind besondere Ventilationsvorkehrungen anzubringen.

Fig. 170 zeigt die Wirkungsweise eines der Ventilation dienenden Aspirationsschornsteins. Die 2 l groſse Flasche A stelle ein Zimmer dar. Im Tubus C ist ein erhitzter, eiserner Kolben befestigt, der den Ofen vertritt. Das lange Rohr F sei der Schornstein, dessen Luftsäule durch eine kleine, auf einem ringförmigen Kork sitzende

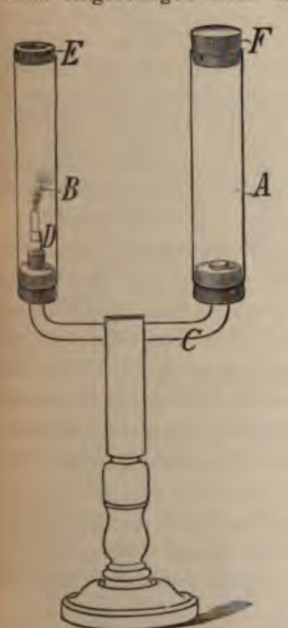


Fig. 169.
Erlöschen einer Flamme in ihren eigenen Oxydationsprodukten.

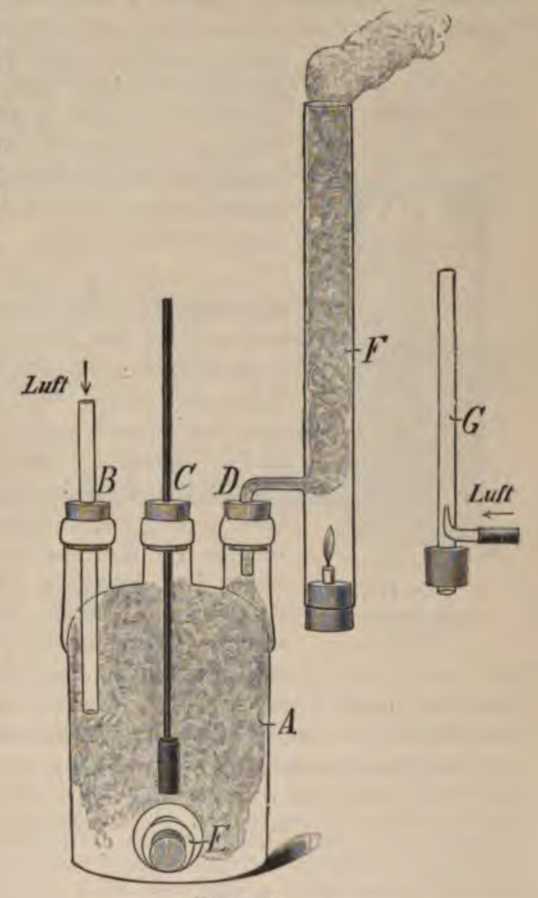


Fig. 170.
Demonstration der Ventilatoren.

Kerzenflamme erwärmt wird. Um die Bewegung der Luft in A sichtbar zu machen werden mittels des Apparats Fig. 106 S. 106 Salmiaknebel durch E eingeblasen. Man sieht dann, wie durch B in der mittleren Höhe der Wand der Flasche frische Luft eintritt

während an der Decke der Flasche die schlechte Luft abgesaugt wird. Setzt m das Rohr G ein, in welches man durch eine Düse Luft bläst, so fungiert die vorrichtung ähnlich einem Flügelradventilator.

Trotzdem nun jahraus jahrein auf verschiedene Weise so grofse Kohlenstoff in Gestalt des gasförmigen Kohlendioxyds in die Luft b werden, ist es doch in der Natur so eingerichtet, dafs die freie Luft n als 0,03 bis 0,04 Volumenprozent jenes Gases enthält. Zwei wichtige A hat das Kohlendioxyd der Luft zu erfüllen, durch die es der letzteren e wird. Einerseits arbeitet es unter der Mitwirkung des Wassers unau an der Verwitterung der Gesteinsmassen der Gebirge, indem es diese Karbonate verwandelt, anderseits wird es von der Pflanzenwelt du Spaltöffnungen ihrer grünen Blätter als Nahrungsmittel aufgenommen. I gewebe vollzieht sich der für alle Lebewesen w chemische Vorgang der Verarbeitung des Kohler und des von den Wurzeln den Blättern überr Wassers zu einem löslichen Kohlehydrat unter Ab derjenigen Sauerstoffmenge, welche bei der Oxyda Kohlenstoffs aus der Luft verschwand. Der Vorga durch die Gleichung:

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$$

ausgedrückt werden. Dieses Kohlehydrat nun ist der I aus welchem die Pflanzen die mannigfachsten Best ihres Körpers: Eiweifs, Holz, Stärke, Öle etc. au Kohlendioxyd und Wasser sind aber energiearme denn bei ihrer Entstehung sind grofse Energieme Freiheit gesetzt worden. Dagegen sind die pfla Produkte und auch die durch Vermoderung au hervorgegangenen fossilen Kohlen die reichen Que Energie für die Tierwelt und die Technik. Folg dürfen jene Vorgänge der Assimilation der Pflanz Zufuhr von Energie. Diese spenden der Erde die strahlen. Man erkennt so die aufserordentliche Be der Pflanzen, die Sonnenenergie durch chemische I latent zu machen und hierdurch den Kohlenstoff aus dem Kohlendio Luft wieder in den Kreislauf zurückzuführen.



Fig. 171. Assimilation der Pflanzen.

Der Nachweis der Sauerstoffentbindung im Assimilationsprozefs der Pfla lingt leicht im Sommer, wenn man den 3 *l* grofsen Zylinder A (Fig. 171) mit ge Wasserpflanzen (Elodea canadensis) und Wasser, welchem eine Flasche abges Selterwasser beigemischt ist, füllt und der Sonne aussetzt, nachdem man ihn Deckel B, welcher die Trichter C und E trägt, bedeckt hat. Nach etwa eine hat sich im Trichter C reichlich Sauerstoff angesammelt und ist nach dem Öf Hahns D durch ein glimmendes Hölzchen nachweisbar.

Das **Kohlenoxyd** CO ist ein Gas, in dessen Molekel nur 2 Valen Kohlenstoffatoms durch ein Sauerstoffatom gesättigt sind. Es vermag a ein Atom Sauerstoff aufzunehmen, ist mithin brennbar, und zwar mit

Flamme. 22,4 *l* Kohlenoxyd entwickeln beim Verbrennen 68 300 cal, nahezu dieselbe Wärmemenge als das gleiche Volumen Wasserstoff,

$$2\,CO + O_2 = 2\,CO_2 + 2 \cdot 68\,300 \text{ cal},$$

und da 12 g Kohlenstoff, wenn sie direkt zu 22,4 *l* Kohlendioxyd verbrennen, 97100 cal entbinden, so mufs die Bildungswärme des Kohlenoxyds für je 22,4 *l*

$$97\,100 - 68\,300 = 28\,800 \text{ cal}$$

betragen.

Das Kohlenoxyd bildet sich, wenn Kohlenstoff das Kohlendioxyd reduziert, nach der Gleichung:

$$C + CO_2 = 2\,CO.$$

Hierbei werden 2·28 800 = 57 600 durch die Kohlenoxydbildung frei, aber 97100 cal sind zur Zersetzung des Kohlendioxyds zuzuführen. Folglich setzt jene Reduktion eine Aufwendung von 97 100 — 57 600 = 39 500 cal voraus, d. h. die Kohlen, welche das Kohlendioxyd reduzieren sollen, müssen zuvor

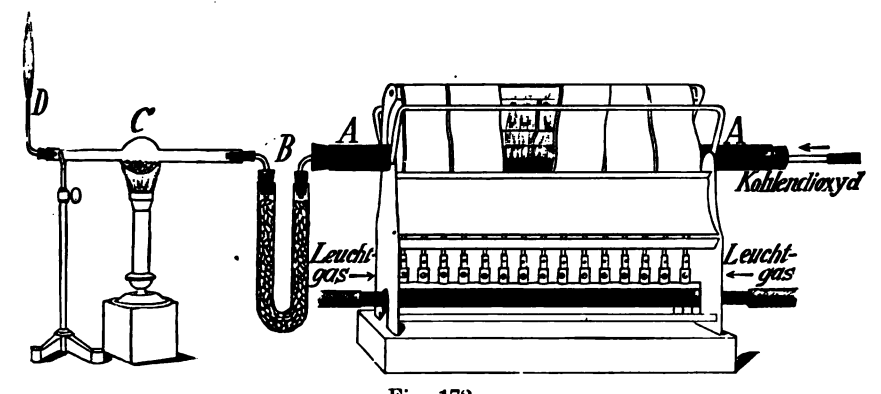


Fig. 172.
Entstehung des Kohlenoxyds und seine Wirkung auf Metalloxyde.

erhitzt sein. Der Versuch, Kohlenoxyd auf diesem Wege zu erhalten, läfst sich, wie Fig. 172 zeigt, anordnen. Das mit linsengrofsen Holzkohlestückchen gefüllte eiserne Rohr A wird im Lampenofen stark erhitzt. Dann wird an dem einen Ende aus dem Kippschen Apparat Kohlendioxyd eingeleitet, und das am andern Ende austretende Gas, nachdem ihm in dem mit Natronkalk (Gemisch von Natriumhydroxyd mit gelöschtem Kalk) gefüllten U-Rohr B das etwa unveränderte Kohlendioxyd entzogen ist, bei D entzündet. Dafs das Kohlenoxyd, wie der Wasserstoff, Metalloxyde reduzieren kann, beweist der Inhalt des Kugelrohrs C, der aus rotem Eisenoxyd in schwarzes, pyrophorisches Eisen übergegangen ist (S. 44). So setzt der Versuch gleichzeitig die Bedeutung des Kohlenoxyds bei der Verhüttung der oxydischen Eisenerze im Hochofen auseinander, und der Unterschied in den Vorgängen ist im wesentlichen nur der, dafs im Hochofen das Kohlendioxyd direkt durch Verbrennen von Koks entsteht.

Überhaupt bildet sich in einem Kohleofen dicht über dem Rost zuerst

immer Kohlendioxyd, und dieses wird, indem es aufwärts über glühende Kohlen streicht, zu Kohlenoxyd reduziert. Reicht nun die Luftmenge aus, letzteres zu verbrennen, so ist das Endprodukt das Kohlendioxyd. Andrenfalls, also bei mangelhaftem Schornsteinzug, füllt sich der Ofen mit unverbranntem Kohlenoxyd.

Letzterer Umstand ist sehr zu beachten; denn das Kohlenoxyd, welches aus dem Ofen in die Zimmer dringen kann, ist sehr giftig und wirkt schon, wenn 0,4 Volumenprozent der Luft beigemischt sind, tödlich, indem es sich mit dem Hämoglobin des Blutes verbindet und dasselbe zur Sauerstoffaufnahme unfähig macht. Die Gefahr der Kohlenoxydvergiftung, welcher häufig Schlosser und Plätterinnen unterliegen, wird noch dadurch erhöht, daſs das Kohlenoxyd geruchlos ist. Im Leuchtgas sind 8 Volumenprozent Kohlenoxyd, daher ist ein längeres Ausströmen desselben in die Luft der Wohnräume durchaus zu verhüten.

Aufgaben:

135. Wieviel Marmor gebraucht man zur Darstellung von 25 *l* Kohlendioxyd, gemessen bei 12° und einem Druck von 750 mm, und wieviel g 30prozentige Salzsäure ist nötig?

136. Wieviel *l* Kohlendioxyd von 20° und Normaldruck werden beim Verbrennen von 1 kg Holz, dessen Wassergehalt 18% ist, entwickelt?

137. Wieviel *l* Luft im Normalzustand sind nötig, um 1 kg Holz mit 20% Wassergehalt zu verbrennen?

138. Wieviel cbm Kohlendioxyd im Normalzustand werden von 10 cbm einer 30prozentigen Natriumkarbonatlösung, deren spezifisches Gewicht 1,12 ist, absorbiert wenn alles Natriumkarbonat in Bikarbonat übergeht?

139. Wieviel *l* Kohlendioxyd im Normalzustand entstehen beim Verbrennen von 2 kg Paraffin mit 80% Kohlenstoffgehalt, und auf welchen Prozentgehalt an Kohlendioxyd steigt bei Ausschluſs der Ventilation die Luft eines 20 m langen, 10 m breiten und 6 m hohen Zimmers, wenn zuvor die Luft 0,04 Volumenprozent Kohlendioxyd enthielt?

140. Wieviel *l* Kohlendioxyd im Normalzustand, und wieviel g Holzkohlen sind erforderlich, wenn 500 *l* eines 90prozentigen Kohlenoxyds entstehen?

141. Es werden 5 *l* Luft im Normalzustand durch 200 ccm einer $^1/_{10}$ normalen Calciumhydroxydlösung geleitet, und dann wird die filtrierte Lösung mit normaler Salzsäure neutralisiert. Wieviel Volumenprozent Kohlendioxyd enthielt die Luft, wenn 17,3 ccm der Salzsäure erforderlich sind?

142. Wieviel kg 98prozentiger Marmor ist mit Salzsäure zu behandeln, um diejenige Menge Kohlendioxyd zu entwickeln, welche in 200 g einer 5prozentigen Natriumhydroxydlösung die Bikarbonatbildung hervorruft?

143. Wieviel g Chlorwasserstoff sind in 1 *l* einer verdünnten Salzsäure enthalten, wenn 5 g reiner Marmor sich in 100 ccm dieser Säure lösen?

144. Zu 50 ccm einer Lösung von Glaubersalz und Soda wurde so lange Baryumchloridlösung gesetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgte. Der filtrierte und gewaschene Niederschlag verbrauchte 45 ccm normaler Salzsäure, bis alles Baryumkarbonat gelöst war. Der getrocknete Rückstand wog 0,5 g. Wieviel g wasserfreies Natriumsulfat und wasserfreies Natriumkarbonat sind in 1 *l* des untersuchten Lösungsgemisches?

145. 22,4 *l* eines Gemisches von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd wiegen bei 0° und 760 mm Druck 40 g. Wieviel Volumenprozent und Gewichtsprozent beider Gase enthält das Gemisch?

146. In einem verschlossenen (Luft enthaltenden) Gefäſs von 25 *l* Inhalt läſst man auf 1 kg Natriumbikarbonat, welches 500 ccm einnehmen möge, 560 ccm einer 66prozentigen Schwefelsäure wirken. Wieviel Atmosphären Druck wird bei 0° ein an dem Gefäſs angebrachtes Manometer anzeigen, wenn das Salz gelöst ist?

147. 1 Mol Schwefelkohlenstoff verbrennt zu Kohlendioxyd und entwickelt dabei

00 cal. Wie grofs ist die Bildungswärme des Schwefelkohlenstoffs, wenn die des lendioxyds 97100 und die des Schwefeldioxyds 71000 cal beträgt?

§ 50.

Über komprimierte Gase.

Das Wasser geht bei 100° unter dem Druck einer Atmosphäre, . bei 760 mm Quecksilberdruck, durch seine ganze Masse in Dampf , es siedet also. Sobald sich aber der Dampf unter 100° abgekühlt, nt das Wasser, sich wieder zu verflüssigen. Ebenso verflüssigen bei einer Atmosphäre, nämlich freier Luft, alle bei gewöhnlicher peratur gasförmigen Stoffe, falls sie stark genug, d. h. etwas er ihren Siedepunkt, abkühlt, so ihre Dampfspannung geringer wird als Druck einer Atmosphäre. So kondensiert das Schwefeldioxyd zu einer leicht bechen, farblosen Flüssigkeit in dem U-Rohr 173, wenn man letzteres, während man bei neten Hähnen das gut getrocknete Gas hinleitet, in einer Kältemischung unter —8°, dem Siedepunkt des flüssigen efeldioxyds, abkühlt. Die andern bisher nur als Gase beschriebenen Stoffe rfen zur Kondensation an freier Luft einer noch stärkeren Abkühlung, aus der zweiten Kolumne der Tabelle XI zu schliefsen ist.

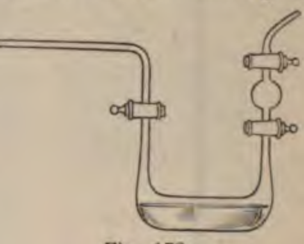


Fig. 173.
Flüssiges Schwefeldioxyd.

Tabelle XI.

Stoff	Siedepunkt	Gefrierpunkt	Kritische Temperatur	Kritischer Druck in Atm.
Wasser	+ 100°	±0°	+370,0°	196,0
Schwefeldioxyd	— 8,0°	— 76,0°	+155,0°	79,0
Chlor	— 33,6°	—102,0°	+146,0°	93,5
Ammoniak	— 33,7°	— 78,3°	+130.0°	115,0
Chlorwasserstoff	— 80,3°	— 112,5°	+ 52,0°	86,0
Stickstoffoxydul	— 87,0°	— 115,0°	+ 36,0°	73.0
Kohlendioxyd	— 78.0°	— 57,0°	+ 31,5°	73.0
Sauerstoff	— 181.0°	—	— 119,0°	50,8
Kohlenoxyd	— 190.0°	— 211,0°	— 139.5°	35,5
Stickstoff	— 194,0°	— 214.0°	— 146,0°	35.0
Wasserstoff	— 252,0°	— 256,0°	— 242.0°	15,0

Aber auch schon bei höheren Temperaturen als den Siedepunkten kann Verflüssigung der Gase eintreten, wenn ihr Volumen mit dem ausreichenden k, der bei Zunahme der Temperatur wachsen mufs und für jeden Tempegrad einen bestimmten Wert hat, komprimiert wird. Ein zur Demonstration netes Beispiel bietet das Äthylchlorid C_2H_5Cl, welches erst bei +12° t und deshalb in flüssiger Form in Fläschchen von der Gestalt Fig. 174,

die mit einem passenden Verschlufs versehen sind, aufbewahrbar ist (im grofsen für anästhetisierende Zwecke hergestellt).

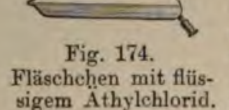
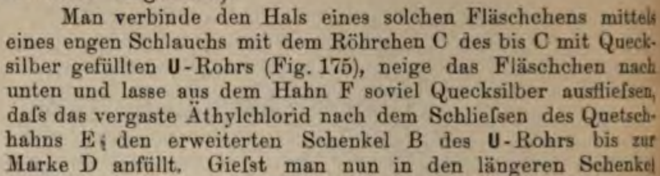


Fig. 174.
Fläschchen mit flüssigem Äthylchlorid.



Man verbinde den Hals eines solchen Fläschchens mittels eines engen Schlauchs mit dem Röhrchen C des bis C mit Quecksilber gefüllten U-Rohrs (Fig. 175), neige das Fläschchen nach unten und lasse aus dem Hahn F soviel Quecksilber ausfliefsen, dafs das vergaste Äthylchlorid nach dem Schliefsen des Quetschhahns E den erweiterten Schenkel B des U-Rohrs bis zur Marke D anfüllt. Giefst man nun in den längeren Schenkel Quecksilber, so wird das Gas komprimiert. Man sieht aber, dafs es unter dem wachsenden Druck sein Volumen viel stärker verringert, als es dem Boyle-Mariotteschen Gesetz entspricht. Wenn schliefslich bei der Versuchstemperatur von 22° der Überdruck 440 mm erreicht hat, so ist alles Äthylchlorid in dem Kapillarröhrchen *ab* im flüssigen Zustand. Mithin kondensiert sich das Äthylchlorid bei 22° unter einem Druck von 760 + 440 = 1200 mm Quecksilber oder 1200 : 760 = 1,58 Atmosphären.

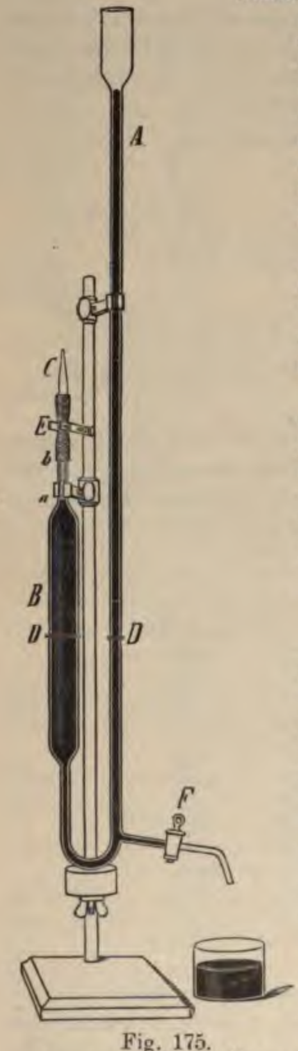


Fig. 175.
Kondensation des Äthylchlorids.

Das Ammoniak würde beim Druck einer Atmosphäre einer Abkühlung bis — 33,7° bedürfen, um flüssig zu werden. Setzt man es einer durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz leicht herstellbaren Temperatur von — 10° aus, so ist zur Kondensation noch ein Druck von 4 Atmosphären nötig.

Die ∧förmige, beiderseits geschlossene Faradaysche Röhre trägt im Schenkel A (Fig. 176) einige Gramm Silberchlorid, welches Ammoniak in fester Form [1]) gebunden enthält. Wird der Schenkel A im Ölbad B auf 120° erhitzt, während der andere Schenkel C in der Kältemischung des Gefäfses D auf — 10° abgekühlt wird, so stellt das gasförmig entweichende Ammoniak den Druck von 4 Atmosphären selbst her und geht im Schenkel C in den flüssigen Zustand über.

Am genauesten sind die Beziehungen von Temperatur und Druck bei der Verflüssigung des Kohlendioxyds festgestellt. Werden 1000 Volumen dieses Gases bei 13° in einer vertikalen, an dem oberen Ende geschlossenen Röhre, die mit einem Manometer in Verbindung steht, durch Eintreiben eines Stempels zusammengeprefst, so nimmt das Volumen anfangs proportional der Druckzunahme ab. Aber bei höheren Drucken verringert sich das Volumen in stärkerem Mafse; bei 47,5 Atmosphären sollte es erst 21,05 sein, ist aber schon 13,13; bei 50 Atmosphären fällt es schnell auf 2,12 ab, und nun läfst sich der Kolben, ohne dafs eine weitere Erhöhung des Drucks erfolgt, immer mehr in die Röhre eintreiben, weil sich das Gas in dem Mafse, als das Volumen abnimmt, verflüssigt. Schliefslich ist der

1) 1 g Silberchlorid bindet 1 *l* Ammoniak und geht über in die Verbindung $AgCl \cdot 2NH_3$.

nze Raum der Röhre mit flüssigem Kohlendioxyd erfüllt. Bei 20 ° beträgt der r Verflüssigung erforderliche Druck 58 Atmosphären, bei 31,5 ° 73 Atmohären. Aber oberhalb der Temperatur von 31,5 ° gelingt es nicht mehr, das as zu kondensieren, selbst wenn sein Volumen unter Aufbietung der stärksten rucke noch so sehr verringert werden würde.

So gibt es für jedes Gas eine bestimmte, maximale Temperatur, welche i nicht überschreiten darf, wenn es ch eben noch bei Anwendung des ötigen Druckes verflüssigen soll. Man st diese Temperatur die **kritische emperatur** und den zugehörigen ruck den **kritischen Druck** geannt. Die Tabelle XI zeigt, dafs die ritischen Temperaturen und im allemeinen auch die kritischen Drucke er für gewöhnlich gasförmigen Stoffe it dem Siedepunkt abnehmen. Wie ie in jener Tabelle verzeichneten Gase, o können alle gasförmigen Stoffe verüssigt werden, wenn sie nur unter re kritische Temperatur abgekühlt und ann den noch erforderlichen Drucken usgesetzt werden. Ferner ergibt sich, afs das Boyle-Mariottesche Gesetz genau nur dann gilt, wenn die emperatur eines Gases weit höher ist ls die kritische Temperatur desselben. Andrenfalls stellt der Stoff nicht ehr den reinen Gaszustand dar, sondern befindet sich bis zum Verflüssingspunkt in einer Form, die man als **Dampf** zu bezeichnen hat. Streng enommen müfste man also bei gewöhnlicher Temperatur alle diejenigen Gase, eren kritische Temperatur über 0 ° liegt, Dämpfe nennen.

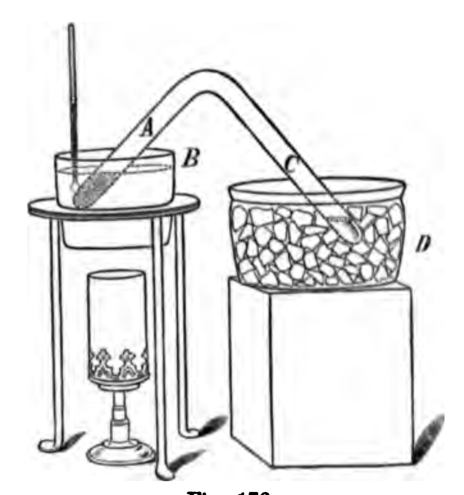


Fig. 176.
Verflüssigung des Ammoniaks in der Faradayschen Röhre.

Durch die Erkenntnis dieser Tatsachen ist die Industrie für komprimierte ase ins Leben gerufen worden. Namentlich werden folgende Gase im flüssigen ustand hergestellt und in Stahlbomben transportiert: das Schwefeldioxyd zur Bleicherei, Kälteerzeugung und Gewinnung des Schwefeltrioxyds, das Chlor zur Bleicherei und Fabrikation der Teerfarbstoffe, das Ammoniak zum Betrieb der Eismaschinen, das Stickstoffoxydul für anästhetisierende Zwecke, das Kohlendioxyd [1]) zum Bierausschank, zur Fabrikation von Selterwasser und Schaumweinen und zur Kälteerzeugung. Auch Wasserstoff und Sauerstoff, die man m grofsen elektrolytisch herstellt, werden auf 100 Atmosphären, wobei sie llerdings bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht flüssig sind, komprimiert nd zum Löten, Schweifsen und Schmelzen strengflüssiger Metalle, der Wasserstoff in ausgedehntem Mafse auch für die Zwecke der Luftschiffahrt verwendet.

1) 20 kg flüssiges Kohlendioxyd nehmen den Raum von 25 l ein und würden als as bei 20° und Normaldruck das Volumen von 11 cbm ausfüllen. Im Deutschen Reich urden im Jahre 1897 11000 t flüssiges Kohlendioxyd hergestellt, das kg zu 0,65 M.

Seitdem das flüssige Kohlendioxyd industriell gewonnen und zu mäſsigem in den Handel gebracht wird, hat man es im Unterricht zu mannigfachen Vers benutzt, um das Wesen der komprimierten Gase zu verans lichen. Kehrt man die mit flüssigem Kohlendioxyd gefüllte B um, bindet um die Ausfluſsröhre einen Tuchbeutel und läſ allmählichem Öffnen des Ventils die flüssige Masse ausströme geht sehr rasch ein Teil derselben in Dampf über, welcher durch di schen des Beutels entweichen kann, und der übrige Teil er infolge der durch jene Verdampfung bewirkten Abkühlung zu im Beutel zurückgehaltenen, weiſsen, schneeartigen Substanz. läſst sich zu einer Masse von der Härte des Marmors und dem sp schen Gewicht 1,4 zusammenpressen. Sie hat die überrasch Eigenschaft, schon bei —58° zu schmelzen (s. Tabelle XI), bei einer Temperatur, welche höher liegt als der Siedepunk flüssigen Kohlendioxyds. An der Luft verdunstet sie nur lan und läſst sich daher einige Zeit in offenen Gefäſsen aufbewahren. B man etwas festes Kohlendioxyd in die mit Blei beschwerte B A (Fig 177), verschlieſst diese mit einem siebartig durchbo Deckel und läſst sie an einer Schnur in einen mit Kalkwasse füllten Zylinder hinabgleiten, so steigen zahlreiche Gasblase welche zunächst Calciumkarbonat ausfällen, dieses dann aber z karbonat wieder lösen (S. 176).



Fig. 177.
Verdunstung des festen Kohlendioxyds.

Ferner läſst sich die Spannkraft der Dämpfe des festen Ko dioxyds zur Konstruktion des Modells eines Bierdruckapparats benutzen. Die mit gefüllte Flasche A (Fig. 178) entspreche dem Bierfaſs, und der etwas festes Ko dioxyd enthaltende Kolben B der Bombe. Sch man den Quetschhahn C, so übt das durch D weichende Kohlendioxydgas einen Druck au Bier aus, der es durch das Steigrohr E en treibt, bis es in den Kelch F ausflieſst.

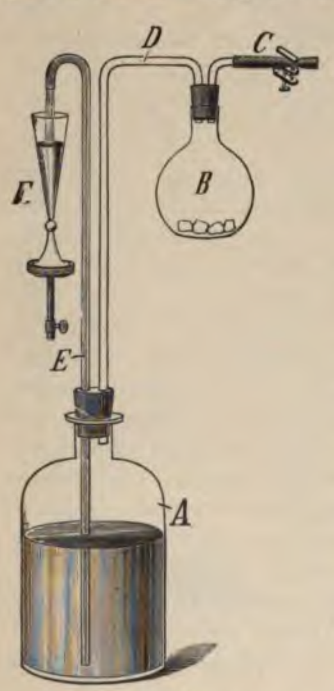


Fig. 178.
Verwendung des Kohlendioxyds zum Bierausschank.

In eine feststehende Schale gieſse man Petroleum und bringe es dadurch, daſs man Oberfläche mit der Flamme eines Bunsenbre bestreicht, zur Entzündung. Hohe Flammen lo dann aus der Schale empor, aber sie erlöschen bald, wenn man festes Kohlendioxyd auf da troleum streut.

Trotz des spezifischen Gewichts 1,4 schw das feste Kohlendioxyd auf dem Wasser, w von seinem eigenen Dampf, der eine Bene seitens des Wassers verhindert, getragen Dagegen wird es vom Äther benetzt und läſs mit demselben zu einer breiartigen Masse vermis in welcher eine Temperatur von — 80° her Diese Mischung wird vielfach in Laboratorie Kältemischung benutzt. Einen Beweis ihrer samkeit liefert folgender Versuch. Das ku Gefäſs A (Fig. 179) fülle man mit jener Mis zu zwei Dritteln an, senke dann den Kupferlö ein, der etwa 2 kg Quecksilber enthält, und t in letzteres einen Eisenstab C, an dessen eine 2 cm breite Scheibe angenietet ist. Sehr gefriert die gesamte Quecksilbermasse. Der Quecksilberblock läſst sich mittels des Stabes dem Gefäſs herausheben und mit dem Hammer beiten, wie wenn er aus Blei bestünde. Selbst

lingt der Versuch, wenn man 1 bis 2 Minuten das Gefäfs A mit einem kräftigen enner erhitzt.

Kühlt man einige ccm einer 30prozentigen Salzsäure sowie ein erbsengrofses ück Natrium in je einem Reagensglas mittels jener Kältemischung etwa 15 Minuten ig ab und fügt dann das Natrium zur Salzsäure, so beobachtet man anfangs keine nwirkung beider, weil die Reaktionsgeschwindigkeit noch zu gering ist. ese nimmt aber mit der Temperatursteigerung zu und ist schliefslich so grofs, dafs e Wasserstoffentwicklung explosionsartig verläuft. Folglich ist mittels jener Kälteischung bewiesen, dafs die Reaktionen erst von einem bestimmten Temperaturgrad mit deutlich sichtbarer Geschwindigkeit vor sich gehen.

Da das Kohlendioxyd durch Kompressionsmaschinen schon bei gewöhnlicher mperatur verdichtet werden kann, und die verflüssigte Masse bei schnell rlaufender Verdunstung aus der Umgebung erhebliche Wärmemengen bindet,



Fig. 179.
Gefrieren des Quecksilbers.

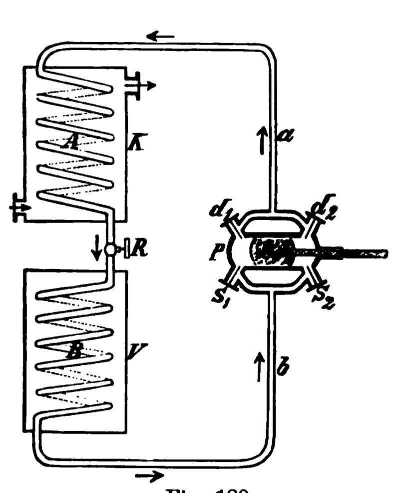


Fig. 180.
Schema einer Kältemaschine.

wird es in der Industrie zur Kälteerzeugung verwendet. Fig. 180 stellt s Schema einer Kältemaschine dar. P ist die Pumpe, deren Kolben sowohl i der Vorwärts- als Rückwärtsbewegung von b her saugend und nach a hin ückend wirkt. Geht nämlich der Kolben vorwärts, so werden die Ventile s_1 d d_2 geschlossen, s_2 und d_1 geöffnet; folglich wird das vor dem Kolben findliche Gas nach a geprefst, und in den Raum hinter dem Kolben wird n b her Gas angesaugt; geht darauf der Kolben zurück, so werden die entile s_2 und d_1 geschlossen, s_1 und d_2 geöffnet, und daher findet wiederum ch a hin eine Komprimierung und von b her ein Ansaugen statt. Das Gas, elches in die Metallspirale A geprefst wird, wo es sich durch das fliefsende asser des Behälters K abkühlt, wird flüssig. Das flüssige Kohlendioxyd ird in Anteilen, welche durch das Ventil R reguliert werden, in das Spiralhr B befördert, verdunstet schnell infolge der saugenden Wirkung der mpe und entzieht hierbei der im Gefäfs V befindlichen Chlorcalciumlauge

allmählich soviel Wärme, dafs diese auf mehrere Grade unter Null abge
wird. Die Kompressionsmaschine arbeitet also in der Weise, dafs si
Lauge des Gefäfses V Wärme entzieht und letztere an das Kühlwasse
Gefäfses K überträgt. Entweder wird nun die niedrige Temperatur der l
in V zur Bereitung von Eis ausgenutzt, indem man prismatische, mit W
gefüllte Blechgefäfse in die Lauge einsenkt und nach dem Gefrieren des W
wieder heraushebt, oder man leitet die kalte Lauge durch Röhren in s
Räume, deren Luft auf einen bestimmten Grad abzukühlen ist, und
sie dann wieder nach V zurück (Gärkeller, Fleischkonservierungsräume, Lei
schauhäuser).

Die im Behälter V (Fig. 180) stattfindenden Vorgänge, die durch das Ans
der Pumpe veranlafst werden, lassen sich durch den Versuch Fig. 181 erläutern. I
einen Aspirator wird bei F Luft angesaugt, die in D eintritt und hier getrocknet
dann aus der unteren Spitze des Rohrs (
tritt und nun den im Gefäfs A befindlichen
schnell zum Verdampfen bringt. Hierdurch
die Temperatur des Äthers schliefslich unt
so dafs das Wasser in der zu einer dünnwan
Kugel E aufgeblasenen Röhre E gefriert.
Röhren C, E und F sind in dem dicht schli
den Pfropfen B befestigt. Im Zylinder G be
sich konzentrierte Schwefelsäure, welche v
dern soll, dafs das Gefäfs A aufsen besc
Wird G auf einen leeren Kasten gestellt, d
Resonanzboden wirken soll, so kann man de
den vom Zersprengen der Glaskugel herrühr
Knall vernehmen (S. 53).

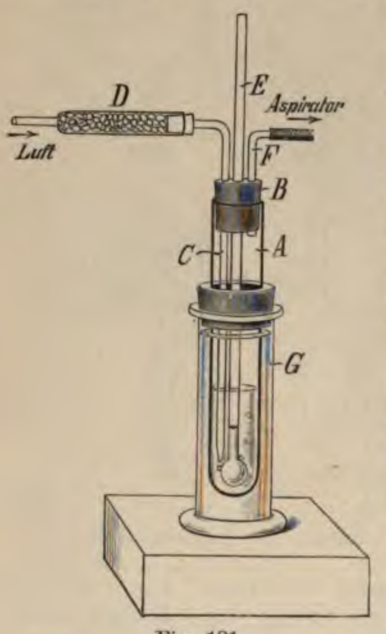


Fig. 181.
Versuch der Erzeugung von Eis mittels des Äthers.

Wenn sich ein auf 200 Atmosp
komprimiertes Luftquantum plötzlich ausd
indem ihm der Austritt ins Freie ge
wird, so kühlt es sich um 50°, nämlic
$^1/_4{}^0$ pro Atmosphäre, ab. Benutzt
diese Temperaturerniedrigung, um a
auf 200 Atmosphären komprimierte Lu
zukühlen, und bringt diese dann ebe
zur Expansion, so wird die Temperatur
weiter verringert. Durch öftere Wiederh
dieses Verfahrens gelangt man zu so
Temperaturen, dafs die Luft flüssig
Auf diesem Prinzip beruht die Li
sche Methode zur Verflüssigung der Luft. Fig. 182 stell
schematisch dar. Der Hochdruckkompressor A drückt die in ihm befin
Luft beim Niedergang des Kolbens, wobei sich das Ventil v_2 schliefst, un
Ventil v_1 öffnet, auf 200 Atmosphären zusammen. Diese Luft wird durc
aus Eis und Kochsalz bestehende Kältemischung des Apparats B vorge
und von ihrem Wassergehalt befreit. Sie gelangt dann in das Rohr c_1
Gegenstromapparats C, geht abwärts bis zum Reduzierventil v_3 und tritt
der Kolben des Kompressors inzwischen gehoben, das Ventil v_1 geschl
und das Ventil v_2 geöffnet ist, in das Gefäfs D aus, wobei der Druc

nosphären reduziert wird. Die kalte, durch den mantelförmigen Raum c_2 ʒende Luft kühlt die im Innenrohr c_1 wiederum auf 200 Atmosphären mierte Luft ab. So sinkt am unteren Ende des Apparats C, den man ı eine über 100 m lange, aus zwei ineinander steckenden Röhren bestehende zu denken hat, die Temperatur nach und nach, bis sich je ein Teil der ausströmenden Luft verflüssigt. Zum Ersatz der verflüssigten Luftmenge ırch das Ventil v_4 ein entsprechendes Luftquantum, welches bereits in Niederdruckkompressor auf 16 Atmosphären zusammengedrückt ist, in hrensystem ein. Das Gefäſs D befindet sich in einem weiteren (in der

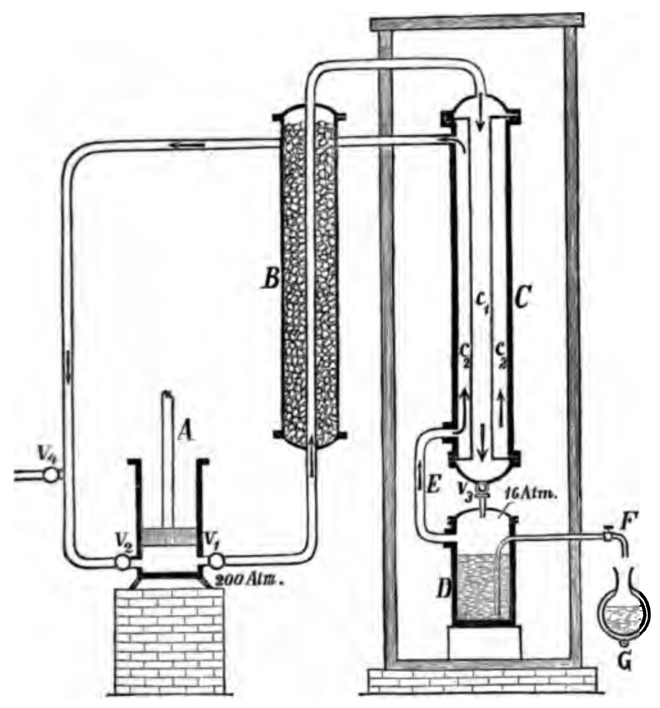


Fig. 182.
Verflüssigung der Luft nach Linde.

2 nicht gezeichneten) Gefäſs und wird dadurch, daſs der Zwischenraum Gefäſse evakuiert ist, vor einer Erwärmung von auſsen aufs beste ge-. Öffnet man den Hahn F, so flieſst, wie aus einem Siphon, die flüssige Luft ebenfalls von einem Vakuummantel umgebene Dewarsche Flasche G. In en kann man ein Quantum von 2 *l* flüssiger Luft mehrere Tage ohne groſse ste aufbewahren, da die Verflüssigungstemperatur der Luft infolge der bei der ichen Verdunstung eintretenden Wärmebindung konstant erhalten wird. ınn sogar die flüssige Luft von einem Gefäſs in ein andres gieſsen und ch gewöhnliches Flieſspapier von dem sie trübenden Kohlendioxydschnee ren. Da der flüssige Stickstoff bei — 194°, der flüssige Sauerstoff bei der

höheren Temperatur von —181° siedet, so verdunstet jener zuerst. Daher enthält die flüssige Luft 40 bis 50 % Sauerstoff. Durch fortgesetzte fraktionierte Destillation gelingt es, den Sauerstoffgehalt auf 93 % zu steigern. Dieser flüssige Sauerstoff ist von blauer Farbe. Wird seine Verdampfung durch Evakuieren beschleunigt, so sinkt die Temperatur auf —255°, so daſs auch der Wasserstoff in einem Bad aus flüssigem Sauerstoff verflüssigt werden kann. Aber die hauptsächlichste Verwendung des flüssigen Sauerstoffs besteht in der Herstellung des als Oxyliquit bezeichneten Sprengstoffs, welcher gegenwärtig beim Bau des Simplontunnels gebraucht wird, und zwar in der Weise, daſs man ein in Papphülsen befindliches und mit Holzkohlenpulver imprägniertes Quantum Watte mit flüssigem Sauerstoff tränkt und das Gemisch mit einem stark geladenen Zündhütchen zur Explosion bringt.

Das Silicium, Si = 28,4.

§ 51.

Das elementare Silicium.

Das Silicium ist ein vierwertiges Nichtmetall, wie der Kohlenstoff, zeigt aber einen wesentlich andern Charakter als dieser. Obwohl es nächst dem Sauerstoff der Quantität nach in der Natur weit mehr verbreitet ist als jedes andre Element, so findet es sich doch nirgends im elementaren Zustand, sondern immer nur in Verbindungen. Diese sind fast ausschlieſslich solche oxydischer Art und im Gegensatz zu den Kohlenstoffverbindungen stets fest, im Feuer beständig und gegen Chemikalien wenig empfindlich. Das Silicium ist das Element der leblosen Natur. Mindestens zu einem Viertel ist es an der Zusammensetzung der festen Erdrinde, deren Dicke man auf 80 bis 100 km schätzt, beteiligt.

Seine einfachste Verbindung ist das Siliciumdioxyd SiO_2. Dasselbe ist in der Gestalt des Sandes allgemein zugänglich. Nur mit den stärksten Reduktionsmitteln gelingt es, aus dieser Verbindung das Silicium abzuscheiden (vergl. S. 173). Man mische gleiche Gewichtsteile Sand und Magnesiumpulver und erhitze das Gemisch im Reagensglas. Unter lebhafter Glüherscheinung verbrennt das Magnesium:

$$SiO_2 + 2\,Mg = Si + 2\,MgO.$$

In dem schwarzen Reaktionsprodukt ist auſser dem Silicium noch das Magnesiumsilicid Mg_2Si vorhanden. Letzteres wird durch Säuren in entsprechender Weise verändert, wie ein Sulfid oder Phosphid, denn es entsteht Siliciumwasserstoff SiH_4, eine der wenigen gasförmigen Verbindungen des Siliciums. Derselbe hat mit dem Phosphorwasserstoff die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit gemeinsam. Bringt man den Inhalt jenes Reagensglases in

e mit Salzsäure gefüllte Schale, so steigen Gasblasen auf, die mit glänzendem :ht unter Bildung eines weifsen Rauches von Siliciumdioxyd verbrennen:

$$Mg_2Si + 4 H^{\cdot}Cl' = Mg^{\cdot\cdot}Cl_2'' + SiH_4,$$
$$SiH_4 + 2 O_2 = 2 H_2O + SiO_2.$$

In der Schale bleibt das in der Salzsäure, wie in jeder Säure mit Aus- hme der Flufssäure, unveränderliche Silicium als amorphes, braunes Pulver rück. Man wasche und trockne dasselbe und erhitze es in einer Kugelröhre, rch welche man Sauerstoff leitet. Es verbrennt nur schwierig und bildet ieder das weifse Dioxyd.

Das Silicium wird in der Thermoindustrie im grofsen gewonnen, dem man Sand durch Aluminiumpulver reduziert:

$$3 SiO_2 + 2 Al = 3 Si + Al_2O_3.$$

Es ergibt sich hierbei eine geschmolzene Masse, aus welcher das Silicium rystallinisch erstarrt. In dieser Form ist es eine schwarze, stark glänzende, pröde, erst in der stärksten Weifsglut schmelzende Substanz vom spezifischen Gewicht 2,49 und so hart, lafs es Glas ritzt. Sie lient als Zuschlag beim Einschmelzen des Kupfers, weil es dessen Härte und Festigkeit erhöht.

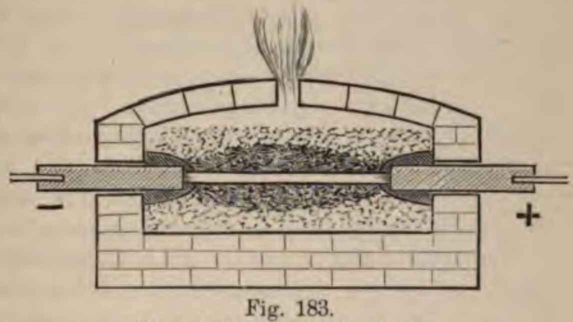


Fig. 183.
Elektrischer Widerstandsofen.

Durch die im grofsen usgeführte Reduktion des Siliciumdioxyds mit überchüssiger Kohle entsteht as Siliciumkarbid SiC nach der Gleichung:

$$SiO_2 + 3 C = SiC + 2 CO.$$

Hierzu ist eine hohe Temperatur von etwa 3000° erforderlich, wie sie nur uf elektrischem Wege erreicht werden kann. Ein Gemisch von Sand und Koks, welchem als Flufsmittel Natriumchlorid beigefügt ist, bringt man in nen elektrischen Widerstandsofen (Fig. 183). Letzterer besteht is einem trogartigen Gemäuer von rechteckigem Querschnitt. Durch die hmalen Seitenwände ragen starke Kohlepole, deren innere Enden durch einen inder dicken Graphitstab verbunden sind. Dieser gelangt, wenn ein kräftiger ektrischer Strom den Ofen passiert, zur hellsten Glut und liefert dann die r jenen Prozefs erforderliche Wärme. In der Umgebung des Graphitstabs ommt das Reaktionsgemisch zum Schmelzen. Beim Erkalten ergibt sich eine ättrig krystallisierte, grünlich-schwarze Masse, das Siliciumkarbid. Dasselbe t härter als der Korund (Smirgel) und findet daher unter der Bezeichnung arborund als bestes Schleifmittel Verwendung, zu welchem Zweck es in orm von Rädern und Stäben in den Handel kommt.

Aufser dem Sauerstoff zeigt wesentlich nur noch das Fluor Neigung, sich

mit dem Silicium zu verbinden. Die Beziehungen beider sind bereits S. 99 und 100 behandelt.

§ 52.

Die Silikate und Gesteine.

Die Silikate sind die Salze der Kieselsäure, deren Anhydrid das Siliciumdioxyd ist. Letzteres kommt in der Natur in verschiedenen Varietäten einerseits krystallisiert, anderseits amorph vor. Zu den ersteren gehört der in sechsseitigen Säulen auftretende, häufig wasserklare, zu kostbaren Gaskronen verarbeitete Bergkrystall, sowie die als Halbedelsteine verwendeten Formen des violett gefärbten Amethysts und des braunen Rauchquarzes. Eine mehr dichte Struktur zeigen der streifige buntgefärbte zu wertvollen Wandtäfelungen geschliffene Jaspis und der Quarz, welcher im pulverigen Zustand als Sand zur Herstellung des Luftmörtels, zur Fabrikation des Glases und Porzellans und wegen seiner Härte als Schleifmittel verwendet wird. Amorphe, mehr oder weniger Wasser enthaltende Varietäten des Siliciumdioxyds, gleichsam zu Stein erstarrte Gallertmassen, sind der Opal, der als Feueropal wegen seines Farbenspiels einen wertvollen Schmuckstein darstellt, und der gelbe oder schwärzliche Feuerstein, der sich zu scharfkantigen Stücken zerschlagen läſst, welche in der Steinzeit dem Menschen zu Messern, Äxten und Pfeilspitzen dienten. Aus amorphem und krystallinischem Siliciumdioxyd geschichtete Massen bilden den Achat, aus welchem man Kameen schneidet und Reibschalen für chemische Laboratorien schleift.

Das Siliciumdioxyd schmilzt im Knallgasgebläse zu einer glasartigen Masse, welche sich zu sehr dünnen, den Coconfäden ähnlichen Fäden ausziehen läſst. Aber weit leichter schmilzt es, wenn man es mit den Basen oder Karbonaten der Metalle Kalium und Natrium erhitzt. Schon in einem Reagensglas läſst sich ein Gemisch von Kaliumhydroxyd mit etwas Quarzsand zu einer gleichförmigen Masse zusammenschmelzen. Dieselbe erstarrt amorph und ist dann dem Glase ähnlich, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Löslichkeit in Wasser. Eine solche Lösung wird in sirupartiger Konsistenz fabrikmäſsig hergestellt und kommt als Kali- oder Natronwasserglas in den Handel. Sie dient als Glaskitt, ferner zum Schutz der mit Wasserfarben auf dem Mörtel hergestellten Gemälde (Stereochromie), zum Schutz des Holzes und der Gewebe gegen Feuersgefahr und zur Herstellung künstlicher Steine und Ornamente. Letztere erhält man, indem man ein Gemenge von Wasserglas und Sand in Formen gieſst und durch Hinzufügung einer Chlorcalciumlösung zum Erhärten bringt.

Das käufliche Wasserglas ist keine einheitliche Verbindung, sondern wechselt etwas in der Zusammensetzung. Man kann darin das Salz K_4SiO_4 (oder Na_4SiO_4), das Kaliumsalz der Orthokieselsäure H_4SiO_4, annehmen, dessen Entstehung nach der Gleichung:

$$SiO_2 + 2K_2CO_3 = K_4SiO_4 + 2CO_2$$

erfolgen würde. Verdünnt man 45 ccm jener sirupartigen Handelsware mit 700 ccm Wasser und fügt unter Umrühren 120 ccm gesättigter Salmiaklösung

hinzu, so fällt die Kieselsäure aus in Form eines äufserst voluminösen, weifsen Niederschlags von solcher Konsistenz, dafs der Rührstab darin stehen bleibt:

$$K_4SiO_4 + 4NH_4{}^{\cdot}Cl' = 4K^{\cdot}Cl' + 4NH_3 + H_4SiO_4.$$

Der Vorgang beweist, dafs die Kieselsäure eine sehr schwache Säure ist, da sie nicht einmal mit der Ammoniumbase ein Salz zu bilden vermag. Auch spricht hierfür die stark basische Reaktion, welche die Wasserglaslösung zeigt, und welche in ähnlicher Weise wie S. 143 und S. 175 erklärt wird. Dafs statt des Ammoniumchlorids auch die Salzsäure aus jener Lösung die Kieselsäure fällt, ergibt sich von selbst. Dagegen überrascht es, dafs sogar das Einleiten von Kohlendioxyd dieselbe Wirkung hat, dafs also die Kieselsäure noch schwächer ist als die Kohlensäure, während doch im Schmelzflufs das Kohlendioxyd nach obiger Gleichung (S. 192) verdrängt wird. Nur aus sehr verdünnten Lösungen findet die Abscheidung der Kieselsäure durch Kohlendioxyd nicht statt, weil die Säure unter diesen Bedingungen im kolloidalen Zustand auftritt, in welchem sie sich ähnlich verhält wie eine Eiweifslösung, insofern sie erst beim Eindampfen fest wird. So kommt es, dafs sich im Wasser der Flüsse und Meere Kieselsäure befindet und von hier aus in pflanzliche und tierische Körper übergeht (*Kieselgur*), ferner, dafs viele Quellen, namentlich die heifsen Geiser, Kieselsäure absetzen und die Umgebung weit und breit mit einem amorphen, weifsen Überzug versehen, der unter Umständen gleichsam einen versteinerten Wasserfall darstellt (*Kieselsinter*).

Die Orthokieselsäure verliert sehr bald Wasser, wodurch sie in die *Metasäure* H_2SiO_3 übergeht, die ihrerseits beim Glühen das Anhydrid SiO_2 hinterläfst. Was aber die Kieselsäure besonders auszeichnet, ist der Umstand, dafs sie zahlreiche *Polysäuren* bildet und hierin Säuren von ähnlichem Verhalten bei weitem übertrifft. Diese Säuren lassen sich allgemein durch die Formel $m\,H_4SiO_4 - n\,H_2O$ ausdrücken. Zwar sind sie selbst ebensowenig beständig als die Ortho- und Metasäure, wohl aber existieren von ihnen Salze, deren Zahl noch dadurch erheblich gesteigert wird, dafs die Wasserstoffatome durch Metalle *verschiedener* Art (vergl. $NaNH_4HPO_4$ S. 143) ersetzt werden können.

Das Kali- und das Natronwasserglas lassen sich mit einiger Wahrscheinlichkeit von der Säure $4H_4SiO_4 - 7H_2O = H_2Si_4O_9$ ableiten. Diese Silikate der Alkalien sind die einzigen Salze der Kieselsäure, welche sich in Wasser lösen. Sämtliche sonstigen Silikate sind in Wasser unlöslich, auch dann, wenn sie neben andern Metallen die der Alkalien enthalten. Von den künstlichen Silikatgemischen sind das *Glas*, das *Porzellan* und die bei metallurgischen Prozessen als Nebenprodukte abfallenden *Schlacken* hervorzuheben.

Noch mannigfaltiger sind die natürlichen Silikate zusammengesetzt. Sie bilden die kompliziertesten Mineralien. Da sie nicht nur, sei es einzeln, sei es gemengt, am Aufbau der festen Erdrinde den wesentlichsten Anteil nehmen, sondern da viele wegen ihrer besonderen Eigentümlichkeiten auch praktische Bedeutung haben, so mögen einige namhaft gemacht werden.

1. Die *Feldspäte* sind krystallisierte Silikate der Alkalien, des Calciums und des Aluminiums. Sie sind meistens undurchsichtig, von weifser, grauer oder

rötlicher Farbe. Der wichtigste von ihnen ist der Orthoklas $KAlSi_3O_8$. Er tritt, z. B. in Schweden, gebirgsbildend auf und dient neben andern Silikaten zur Bereitung des Porzellans. Der Labrador, wie er auf der Halbinsel Labrador vorkommt, zeigt nach dem Anschleifen einen prächtigen Farbenschiller und wird daher für die Architektur zu Säulen und Ornamenten verarbeitet.

2. Die Glimmer zeichnen sich durch eine aufserordentliche Spaltbarkeit aus, vermöge deren sie sich in Form dünner elastischer Blätter bringen lassen, die das Aussehen des Glases haben (Marienglas). Der durchsichtige Kaliglimmer $K_4H_2Al_8(SiO_4)_8$, welcher in grofsen Tafeln aus Vorderindien importiert wird, dient wegen seiner Feuerbeständigkeit statt des Glases zu Fensterscheiben und Lampenzylindern, besonders aber ist er ein vorzügliches Isoliermaterial, von welchem bei der Konstruktion elektrotechnischer Maschinen Gebrauch gemacht wird. Der Mikanit ist ein für Isolierzwecke hergestelltes Glimmerpräparat, welches fabriziert wird, indem Glimmerabfälle mit Papiereinlagen mittels einer Schellacklösung zu Platten oder Röhren verklebt und in der Hitze geprefst werden.

3. Die Hornblende und der Augit sind krystallisierte Calcium-Magnesiumsilikate von meist schwarzer Farbe. Den Bestandteilen nach ihnen ähnlich sind der grüne, zuweilen schwarz gefleckte Serpentin, der in seinen feineren Varietäten das Material zu Ornamenten und Säulen liefert; ferner der sich fettig anfühlende Talk, welcher als Schneiderkreide, sowie als Schmier- und Streumittel dient; der Speckstein, aus welchem Brenner geschnitten werden; der poröse, erdige, meistens aus Kleinasien stammende Meerschaum, aus welchem man Zigarrenspitzen drechselt; und endlich der in grofsen Mengen von Canada importierte, aus seidenglänzenden, biegsamen, unverbrennlichen Fasern bestehende Asbest, welcher zu Gespinnsten für Feuerwehrzwecke verwebt oder durch Druck zu Pappe und auch zu Platten geprefst wird, von denen letztere zur Konstruktion feuersicherer Häuser (Kolonialhäuser) in Anwendung gekommen sind.

4. Die Edelsteinsilikate: der rote Granat, der gelbe Topas, dessen grünliche Form Aquamarin heifst, und der grüne Smaragd kommen seltener vor. Sie sind durchsichtig und von gröfserer Härte, nehmen daher durch den Schliff einen prächtigen Glanz an.

5. Der Kaolin $H_4Al_2Si_2O_9$ ist eine weifse, erdige, äufserst schwer schmelzbare Masse, welche zu Porzellan verarbeitet wird. Der ebenfalls in der Keramik gebrauchte Ton ist ein unreiner Kaolin. Lehm ist ein mit Sand, Mergel (und Löfs) ein mit Kalk gemischter Ton.

Diejenigen Mineralien, welche in so grofsen Mengen auftreten, dafs sie ganze Berge und Gebirgszüge, sowie den unter der Erdkrume liegenden festen Boden bilden, heifsen Gesteine. Sie bestehen entweder aus einer einzigen Mineralart (Quarz, Kalkstein, Steinsalz), oder sie sind Gemenge verschiedener Mineralien. An diesen Mineralaggregaten nehmen fast immer Silikate Anteil. Die wichtigsten der gemengten Silikatgesteine sind folgende:

1. Der Granit ist eine innige Verwachsung aus glasigen Quarzkörnern, weifsen oder roten Orthoklaskrystallen und spiegelnden Glimmerschüppchen.

Er bildet in der Regel die Hauptmasse der Zentralketten gröfserer Gebirge. Als Bau- und Pflastermaterial wird er in ausgedehntem Mafse verwendet. Sind seine Bestandteile schichtenweise angeordnet, so ergeben sich die ebenfalls in allen gröfseren Gebirgen vorkommenden Formen des Gneises und Glimmerschiefers.

2. Der Syenit, der dem Granit ähnlich, aber weniger häufig ist als dieser, ist ein krystallinisch-körniges Gemenge von Hornblende und weifsem oder rötlichem Orthoklas. Er ist widerstandsfähiger als der Granit und wird daher vor diesem als Material für Denkmäler bevorzugt.

3. Der Porphyr ist durch eine dichte, aus Quarz und Feldspat zusammengesetzte Grundmasse ausgezeichnet, aus welcher sich jene Silikate in mehr oder weniger grofsen Krystallen ausgeschieden haben. Gewöhnlich ist er von roter Farbe, doch kommt er auch, und zwar wenn Hornblende in der Grundmasse anwesend ist, grün und schwarz vor. Seine Härte und Politurfähigkeit machen ihn zu Bildhauerarbeiten sehr geeignet.

4. Der Basalt ist ein der ganzen Masse nach dichtes, schwarzes, sehr festes, aus Feldspat und Augit bestehendes Gestein, welches gewöhnlich in kleineren Gebirgen und vereinzelt auftritt. Zuweilen hat er sich in prismatischen Säulen abgesondert (Fingalshöhle auf Staffa). Er liefert vorzügliche Pflastersteine.

5. Der Trachyt ist das graue, feinkörnige, sich rauh anfühlende, feldspatreiche, mit kleineren Hornblende- und Glimmerkrystallen und gröfseren glasigen Feldspatkrystallen durchsetzte Gestein, welches namentlich vom Siebengebirge her bekannt ist.

6. Die Lava ist der erstarrte Vulkanausflufs ohne bestimmten Charakter. Der glasartige Obsidian und der blasige Bimsstein sind besondere Lavaformen.

7. Der Tonschiefer ist ein geschichtetes, wesentlich aus Ton bestehendes Gestein, welches durch seine Spaltbarkeit ausgezeichnet ist und als Dach-, Tafel- und Wetzschiefer namentlich im rheinischen Schiefergebirge und in Thüringen gebrochen wird.

8. Der Sandstein besteht aus Quarzkörnern, welche durch ein graues oder rötliches Bindemittel aus Kalk oder Ton zu geschichteten Massen verkittet sind. Er wird als Baumaterial, sowie zu Schleif- und Mühlsteinen verwendet.

9. Die Grauwacke ist ein graues aus Bruchstücken von Quarz und Tonschiefer sehr fest verkittetes Konglomerat, welches oft schieferig auftritt.

Nach ihrer gesamten Struktur zerfallen die Gesteine in massige und geschichtete. Die ersteren sind meist krystallinisch und, wie man allgemein annimmt, aus dem feurig flüssigen Magma des Erdinnern entstanden. Sie heifsen Eruptivgesteine, wenn die Eruptionen, welche in der Regel in langen Strecken auftraten, den ältesten Erdperioden angehören (Granit, Syenit, Porphyr); man nennt sie Vulkangesteine, wenn die Magmaausbrüche, welche sich mehr lokalisierten, in den jüngeren Erdperioden bis zur Jetztzeit erfolgten (Basalt, Trachyt, Lava).

Die geschichteten Gesteine oder Sedimente sind aus den massigen Gesteinen durch die mechanische und lösende, lange Zeiten andauernde Wirkung

des Wassers unter Mithilfe der Luft und des Kohlendioxyds hervorgegangen, also durch Prozesse, die noch jetzt und künftig an der Umgestaltung der Erdoberfläche arbeiten. Infolge schroffer Temperaturunterschiede bersten die Felsen, und das in die feinen Risse einsickernde Wasser sprengt sie beim Gefrieren in kleinere Massen, welche der weiteren Zertrümmerung bis zu mehr oder weniger feinem Schlamm anheimfallen. Hierbei ist das Kohlendioxyd insofern beteiligt, als es aus den Silikatgesteinen Kieselsäure ausscheidet, die Alkalien löst und den Kalk in Karbonat überführt, also die Gesteinsmassen chemisch verändert und somit auch auflockert, so daſs der mechanischen Tätigkeit des Wassers vorgearbeitet wird. Das gröbere Geröll lagert sich in der Regel bereits am Fuſse der Gebirge, und zwar häufig in Seen ab. Die feineren Schlammmassen aus Sand, Ton und Kalk werden von den Strömen fortgeführt. Zum Teil schlagen sie sich an deren Mündungen nieder und veranlassen zum Nachteil der Fluſsschiffahrt Barren- und Deltabildungen. Gröſstenteils aber gelangen sie ins Meer, wo sie sich als Sedimente absetzen, um in späteren Zeiten, wenn sich der Meeresboden hebt, als geschichtete Gesteine wieder zu Tage zu treten. Zu den ältesten Sedimentärgesteinen hat man den Gneis, Glimmerschiefer und Urtonschiefer zu rechnen, während die Bildung der Tonschiefer, Kalk- und Sandsteine jüngeren Zeiten angehört.

Das Zinn, Stannum, Sn = 118,5.

§ 53.

Gewinnung und Eigenschaften des Zinns.

Das Zinn gehört zur Gruppe des Kohlenstoffs. Es nimmt in derselben eine ähnliche Stellung wie das Antimon in der Stickstoffgruppe ein, insofern es sich im elementaren Zustand wie ein Metall, aber in seinen Verbindungen teilweise wie ein Nichtmetall verhält.

Das Zinn war schon den Völkern des klassischen Altertums bekannt. Von Britannien her wurde es ihnen durch die Phönizier zugeführt, die aus Handelsinteressen den Fundort geheim hielten. Man verwendete es, um das an sich zu weiche Kupfer, welches damals, als die Eisengewinnung noch in den ersten Anfängen war, unter den Gebrauchsmetallen die Hauptrolle spielte, zu einer harten und schmiedbaren Bronze zu legieren (Bronzezeit).

Noch heute werden die britischen Zinnerzgruben ausgebeutet, die einzigen, welche in Europa Zinn liefern, wofern man von der nur noch spärlichen Gewinnung im Erzgebirge absieht. Das Zinn findet sich dort, wie hier, als sogenanntes Bergzinn, ein Vorkommen, welches sich dadurch auszeichnet, daſs die schwarzen Körner des Minerals Zinnstein SnO_2 im krystallinischen Urgestein eingesprengt sind. Die Reduktion des Zinnsteins bietet an sich keine Schwierigkeiten. Sie läſst sich im kleinen in folgender Weise demonstrieren.

an menge 40 g käufliches Zinndioxyd mit Stärkekleister, in welchem 12 g tärke vorhanden sind, forme den Teig zu Körnern, trockne diese und erhitze e im Hempelschen Ofen, nachdem man sie in einem Porzellantiegel mit dem leichen Gewicht groben Holzkohlenpulvers überschüttet hat (S. 152). Nach twa einer halben Stunde verbrenne man die überschüssige Kohle, indem man alpeter in den Tiegel einträgt, und kann dann den Zinnregulus ausgießen:

$$SnO_2 + 2C = Sn + 2CO.$$

o einfach aber dieser Versuch ist, so schwierig ist die Verhüttung des Berginns. Denn vor der Reduktion sind durch eine mühevolle Aufbereitung inerseits die sich auf 96 bis 99 % belaufenden Massen der harten Gangart, nderseits die Beimengungen der Sulfide und Arsenide des Kupfers und Eisens, velche das ausgebrachte Zinn verunreinigen würden, möglichst zu beseitigen. Dies geschieht, indem man das Erz zu einem feinen Pulver (Schlich) pocht, lie spezifisch leichtere Gangart in Schlämmvorkehrungen mit Wasser fortspült, len getrockneten Rückstand röstet, wobei Schwefel und Arsen entweichen, und las Schlämmen wiederholt, um die leichteren Oxyde des Kupfers und Eisens on dem schwereren Zinnstein größtenteils abzuscheiden. Nun erst wird der etztere mit dem aus mageren Steinkohlen bestehenden Reduktionsmittel und mit Schlacken bildenden Zuschlägen gemischt und auf der flachen Sohle eines Flammenofens, welche von einem feuerfesten Gewölbe bedeckt ist und lurch die Flammen der seitlich angebrachten Steinkohlenfeuerung erhitzt wird, iedergeschmolzen (vergl. Puddelofen). Dann wird die Schlacke abgezogen, und ler Metallregulus durch eine Abstichöffnung abgelassen. Letzteren, da er noch immer Kupfer und Eisen enthält, raffiniert man, indem man ihn inschmelzt und über glühende Holzkohlen gießt, welche sich auf einer etwas geneigten gußeisernen Platte befinden. Auf den Kohlen erstarrt ein körniges, n Kupfer und Eisen reiches Zinn (Saigerdörner), während das reinere, eicht schmelzbare Zinn unterhalb der Kohlen abfließt.

Weit reichhaltiger ist das Zinnsteinvorkommen auf Malakka und den Inseln Banka und Biliton. Dasselbe hat die Form des flözartig auftretenden Seifenzinns, eines lockeren, fast reinen Zinnsteins, welcher sich nach einer von ler Natur selbst ausgeführten Aufbereitung des Bergzinns in muldenartigen Vertiefungen aus dem Wasser als Schlamm absetzte. Das Seifenzinn kann daher direkt der Reduktionsarbeit unterworfen werden und ergibt ein sehr eines Metall.

Im Jahre 1900 produzierte England 4100 t Zinn, dagegen wurden 63 700 t us dem indischen Archipel exportiert. Dies sind 83 % der Weltproduktion, lie sich auf 80 000 t im Werte von 208 Mill. M. belief. Davon importierte las Deutsche Reich 12 800 t im Werte von 33 Mill. M.

Das Zinn gehört zu den schweren Metallen, denn es hat das spezifische Gewicht 7,3. Es zeichnet sich durch seine weiße Farbe und einen prächgen Glanz aus, den es fast wie ein Edelmetall an der Luft sowie im Wasser nd verdünnten Säuren bewahrt. Es ist nur wenig härter als das Blei, icht verbiegbar und so dehnbar, daß es sich durch Auswalzen und nachriges Ausschlagen mit breiten Hämmern in die Form eines papierdünnen,

Stanniol genannten Bleches bringen läſst. Durch diese leicht beobachtbaren Eigenschaften ist es von dem Zink wohl zu unterscheiden, mit welchem es nur wegen der Ähnlichkeit des Namens oft verwechselt wird. Bei 235° schmilzt es und erstarrt krystallinisch, ohne seine Zähigkeit einzubüſsen. Infolge ihrer krystallinischen Struktur geben die Zinnstäbe beim Biegen einen knirschenden Laut von sich (Zinngeschrei) und zerreiſsen sehr leicht, denn ein 2 mm dicker Stab vermag nur die Last von 24 kg auszuhalten. Bei 200° läſst es sich zu einem feinen Pulver zerstoſsen. Noch auffallender aber ist es, daſs Zinnbarren in der Kälte, am schnellsten bei —48°, von selbst zu Staub, einer allotropischen Modifikation des Zinns, zerfallen.

Die Beständigkeit des Zinns kommt bei der Spiegelfabrikation (Amalgamspiegel) und der Verzinnung anderer Metalle zur Geltung. Das Weiſsblech, das Rohmaterial für Klempnerarbeiten und Konservenbüchsen, ist weiches Eisenblech, welches nach dem Scheuern mit einer Lösung von Zink in Salzsäure durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn mit einem Zinnüberzug versehen ist. Wird solches Blech mit verdünntem Königswasser bestrichen, so kommt die krystallinische Struktur des Zinns in Gestalt eisblumenartiger Gebilde zum Vorschein (Moirée métallique). Kupferne, für den Hausgebrauch bestimmte Gefäſse werden zur Verhütung der Grünspanbildung verzinnt, indem man sie auf etwa 230° erhitzt, geschmolzenes Zinn darauf gieſst und letzteres mittels eines Wergbausches verreibt, welcher behufs Beseitigung der Oxydschichten mit Salmiak bestreut ist.

Reines Zinn wird sonst fast nur noch bei der Bereitung der Zinnpräparate gebraucht. Für sich allein ist es, weil es zu weich ist und sich leicht verbiegt, in der Metallindustrie nicht gut verwendbar, wohl aber in Legierungen. Durch einen Zusatz von Blei wird es härter. Diese Legierung eignet sich für Zinngeschirr, welches vom 13. Jahrhundert nach der Entdeckung der Zinnerze im Erzgebirge bis zur Erfindung des Porzellans in den deutschen Haushaltungen allgemein im Gebrauch war und jetzt wieder in Aufnahme gekommen ist, seitdem man in der Legierung das gesundheitlich nicht ungefährliche Blei (nur 10 % zulässig) durch Antimon ersetzt hat (Britanniametall S. 151). Als Weichlot zum Verlöten des Weiſsblechs dient die bei 189° schmelzende Legierung aus gleichen Teilen Zinn und Blei. Die wichtigsten Zinnlegierungen aber sind die Bronzen, von denen später die Rede ist.

§ 54.

Die Verbindungen des Zinns.

Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird das Zinn wenig angegriffen. Nach dem Grade seiner Lösungstension steht es nämlich hinter dem Blei (S. 111). In den konzentrierten Säuren auſser der Salpetersäure wird es beim Erhitzen gelöst. Aus der salzsauren Lösung scheiden sich Krystalle von der Formel $SnCl_2 + 2H_2O$ aus. Dieses Chlorid, in welchem das Zinnatom zweiwertig ist, heiſst Stannochlorid. Leitet man in die Lösung desselben Chlor ein,

so erhält man nach dem Eindampfen Krystalle von der Formel $SnCl_4 + 3H_2O$. In dieser Verbindung, die sich bei der Einwirkung des Königswassers auf Zinn direkt ergibt, ist das Zinnatom vierwertig. Sie heifst Stannichlorid. Beide Chloride sind Salze, in deren Lösungen die Zinnatome als Kationen fungieren. Die Stannoionen zeigen eine gewisse Neigung, in Stanniionen überzugehen und betätigen dieselbe, wenn sie mit der Chloridlösung eines solchen Metalls zusammenkommen, dessen Kationen ihre gesamten positiven Ladungen oder wenigstens einen Teil derselben abgeben können. Daher wird durch eine Stannochloridlösung aus einer Quecksilberchloridlösung das Quecksilber metallisch als fein verteilter Niederschlag gefällt:

$$Sn^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' + Hg^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}Cl_4{}'''' + Hg.$$

Ferner werden durch Stannochlorid die gelben Ferriionen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ einer Ferrichloridlösung zu grünlichen Ferroionen $Fe^{\cdot\cdot}$ reduziert:

$$Sn^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3{}''' = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}Cl_4{}'''' + 2\,Fe^{\cdot\cdot}Cl_2{}''.$$

Von dieser reduzierenden Wirkung der Stannoionen wird in der analytischen Chemie Gebrauch gemacht.

Aber beiden Arten der Zinnionen werden ihre Ladungen entzogen, d. h. es wird Zinn metallisch, und zwar in Form von Zinnschwamm, abgeschieden, wenn man in die betreffenden Lösungen ein Metall von höherer Lösungstension, z. B. Zink, eintaucht:

$$Sn^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' + Zn = Zn^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' + Sn.$$

Sehr deutlich kommen die verschiedenen Wertigkeiten beider Zinnionen in der Elektrolyse zum Ausdruck, da entsprechend dem Faradayschen Gesetz (S. 92) ein galvanischer Strom von der nämlichen Stärke aus den Stannolösungen doppelt soviel Zinn als aus den Stannilösungen an der Kathode niederschlägt.

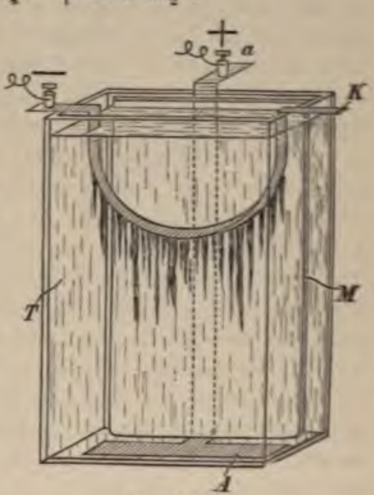


Fig. 184.
Elektrolytische Fällung des Zinns.

Man löse 65 g Stanniol in Salzsäure, verdünne die Lösung mit 1,5 *l* Wasser und bringe sie in den vierkantigen Trog T (Fig. 184). Auf den Boden desselben lege man als Anode die stark verzinnte Bleiplatte A, die mit dem an der Wand des Troges anliegenden und mit einem isolierenden Überzug versehenen Bleistreifen a versehen ist. Als Kathode dient der Bügel K aus Kupferblech. Seine Enden ruhen auf dem Rand des Troges. Hinter der Kathode ist, um sie von dem Streifen a zu trennen, die Milchglasplatte M angebracht. Werden an a und K die Pole einer Batterie von 3 Akkumulatoren angelegt, so erscheinen an der Kathode zahlreiche, prächtig glänzende Zinnstreifen, die sich wiederholt verzweigen und zusehends an Länge zunehmen. Die elektrolytische Zinnfällung wird im grofsen betrieben, um das den Weifsblechabfällen und gebrauchten Konservenbüchsen anhaftende Zinn wieder zu gute zu machen. Zu diesem Zweck wird letzteres Material als Anode in porösen Gefäfsen untergebracht, während als Kathode eine Kohleplatte und als Elektrolyt verdünnte Schwefelsäure dient, in welcher das Zinn der Eisenblechüberzüge in Kationenform übergeht.

In beiden Chloriden des Zinns ist aber der basische Charakter desselben nur schwach entwickelt. Denn aus ihren Lösungen, falls sie nicht einen Überschufs freier Säure enthalten, scheiden sich die Basen nach dem Verdünnen allmählich, schneller beim Erwärmen, aus:

$$Sn^{\cdot\cdot}Cl_2'' + 2H_2O = 2H^{\cdot}Cl' + Sn(OH)_2,$$
$$Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}Cl_4'''' + 4H_2O = 4H^{\cdot}Cl' + Sn(OH)_4.$$

Die Kalium- und Natriumbase bewirken naturgemäfs die sofortige Ausscheidung der Zinnbasen. Sind indessen die Alkalibasen im Überschufs, so nehmen die Zinnbasen den Charakter von Säuren an und gehen unter Bildung der Alkalisalze $Na_2Sn_2O_3$ und Na_2SnO_3 in Lösung. Von diesen ist das erstere wegen des Bestrebens der zweiwertigen Zinnatome, vierwertig zu werden, unbeständig. Infolgedessen verwandelt es sich unter Abspaltung metallischen Zinns in das Salz Na_2SnO_3. Hierauf beruht eine Methode der nassen Verzinnung, die für kleinere Gegenstände, z. B. die aus Messingdraht gefertigten Stecknadeln, Anwendung findet. In einem Becherglase erhitze man 100 g Wasser, 4 g Zinnstaub und 1,5 g Weinstein mit einem blanken Kupferblechstreifen und lasse die Flüssigkeit 10 Minuten sieden. Es hat sich alsdann auf dem Kupfer ein glänzender Zinnüberzug gebildet. Der Weinstein wirkt bei diesem Vorgang wie Kaliumhydroxyd; denn es entsteht $K_2Sn_2O_3$, welches ein Zinnatom abscheidet.

Die Verbindung Na_2SnO_3 ist das den Karbonaten und Metasilikaten entsprechende Natriumstannat. Im grofsen wird es durch Zusammenschmelzen des gepulverten Zinnsteins mit Natriumhydroxyd gewonnen. Aus der Lösung der Schmelze entstehen die Krystalle $Na_2SnO_3 + 3H_2O$. Aber so schwach die Basizität des Zinns in seinen Salzen ist, so schwach ist auch die Azidität, denn die Lösung des Natriumstannats wird durch Salzsäure gefällt. Die hierbei ausgeschiedene weifse, gallertartige Zinnsäure wird indessen im Gegensatz zur Kieselsäure im Überschufs der Salzsäure wieder gelöst.

Die genannten Zinnpräparate dienen in der Färberei als Beizmittel, weil aus ihren Lösungen die fein verteilte Zinnsäure leicht ausfällt, sich fest an der Faser des Gespinnstes niederschlägt und gleichzeitig aus der Lösung des Farbstoffs letzteren in ungelöster, nicht auswaschbarer Form bindet. Erhitzt man eine Lösung von Natriumstannat mit einer Blauholzabkochung, so bleibt sie klar; aber auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure tritt die rote Fällung eines Farblacks ein, und beim Filtrieren ergibt sich ein farbloses Filtrat. Um eine Probe loser Baumwolle waschecht rot zu färben, tränke man sie mit einer konzentrierteren Lösung des Natriumstannats, ziehe sie schnell durch verdünnte Schwefelsäure und koche sie dann mit Blauholzlösung.

Gegen konzentrierte Salpetersäure verhält sich das Zinn ähnlich wie das Antimon. Denn es wird zu einem in dieser Säure unlöslichen, weifsen Pulver oxydiert, welches wahrscheinlich ein Polymer der Metazinnsäure, nämlich $5(H_2SnO_3) = H_{10}Sn_5O_{15}$, ist. Das Pulver wird beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure zwar nicht gelöst, aber derartig verändert, dafs sich die Flüssigkeit auf Zusatz von Wasser klärt. Man nimmt an, dafs hierbei die Salzsäure die der Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiFl_6 (S. 99) entsprechende Zinnchlorwasserstoffsäure H_2SnCl_6 bildet, und diese einer gewissen Menge Wasser zur Lösung bedarf

Die Zinnsäure, auf welche Weise sie auch entstehen mag, hinterläfst beim Glühen ihr Anhydrid, das weifse Zinndioxyd SnO_2. Letzteres kann auch direkt durch Verbrennen des Zinns erhalten werden. Getrockneter Zinnschwamm läfst sich entzünden und verbrennt unter Glüherscheinung wie Holzkohle, nur mit dem Unterschied, dafs sich das feste Dioxyd, auch Zinnasche genannt, bildet. Lebhafter geht die Verbrennung des Zinns vor sich, wenn man ein zusammengewickeltes Stanniolblatt in die Gebläseflamme hält. Die Zinnasche dient dazu, um Glasflüsse in die undurchsichtigen Emaillemassen zu verwandeln und weifse Glasuren, z. B. auf Ofenkacheln, zu erzeugen.

Der Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen der Stannosalze braunes Zinnsulfür SnS und aus denen der Stannisalze und angesäuerten Stannate gelbes Zinnsulfid SnS_2. Letzteres löst sich in Schwefelammonium zu Ammoniumsulfostannat $(NH_4)_2''(SnS_3)''$ auf und scheidet sich aus dieser Lösung beim Ansäuern wieder aus. Dieselbe Erscheinung zeigt auch das Zinnsulfür, wenn es zuvor durch den überschüssigen Schwefel des gelben Schwefelammoniums in Sulfid übergegangen ist. Das Zinnsulfid kann in Form goldglänzender Schüppchen erhalten werden, welche unter der Bezeichnung Musivgold zuweilen zum Bronzieren von Holz und Gips verwendet werden.

Aus den Verbindungen des Zinns geht hervor, dafs die Formeln derselben denen des Kohlenstoffs und Siliciums analog sind, dafs aber der schwankende Charakter des Zinns auch vielfach Ähnlichkeiten mit dem Antimon aufweist.

In die Gruppe des Kohlenstoffs gehören aufser den drei zuletzt behandelten Elementen noch vier andere, die aber weit weniger verbreitet sind. Die gesamten Mitglieder der Gruppe in der Reihenfolge ihrer Atomgewichte heifsen:

Kohlenstoff	C = 12,0,	Zirkon	Zr = 90,7,
Silicium	Si = 28,4,	Zinn	Sn = 118,5,
Titan	Ti = 48,1,	Thor	Th = 232,5.
Germanium	Ge = 72,0,		

Wie die Elemente der Stickstoffgruppe, so zeigen auch diese Elemente, dafs sich mit der Zunahme des Atomgewichts die Metallnatur mehr und mehr ausprägt. Das Thor ist, entsprechend dem Wismut, auch in chemischer Beziehung rein metallisch. Sein wichtigstes Salz ist das Thoriumnitrat $Th(NO_3)_4 + 6\,H_2O$, welches in der Glühhitze das Thoriumdioxyd ThO_2 hinterläfst. Da letzteres der Hauptbestandteil der Auerschen Glühstrümpfe ist, so werden die Thorpräparate im grofsen gewonnen. Als Ausgangsmaterial dient hierzu der in Carolina und Brasilien gefundene Monazitsand, welcher im wesentlichen ein Gemenge der Phosphate des Thors und Cers ist.

Aufgaben:

148. Suche die Koeffizienten der Reaktionsgleichungen:

$$x\,Sn + y\,HNO_3 = z\,H_2SnO_3 + u\,NO_2 + v\,H_2O,$$
$$x\,Sn + y\,H_2SO_4 = z\,SnSO_4 + u\,SH_2 + v\,H_2O.$$

149. 5 g Stanniol werden in Königswasser gelöst, und die Lösung wird mit einer unzureichenden Menge Schwefelwasserstoff gefällt, welche sich aus 8 g Schwefeleisen, welches 18% freies Eisen enthält, entwickelt. Wieviel g Zinn würden sich aus dem Filtrat noch fällen lassen?

150. Wieviel Prozent Blei und Zinn enthält eine Legierung vom spezifischen Gewicht 9,5, wenn das des Bleies 11,3 und das des Zinns 7,2 ist, und wieviel g Bleioxyd (PbO) und Zinndioxyd entstehen, wenn 100 g dieser Legierung oxydiert werden?

151. 50 g einer Legierung aus Blei und Zinn ergaben bei vollständiger Oxydation 62 g eines Gemisches von Bleioxyd (PbO) und Zinndioxyd. Wieviel Prozent Blei und Zinn enthielt die Legierung?

§ 55.

Das Bor, B = 11,0.

Das Bor nähert sich nach seinem chemischen Verhalten am meisten dem Silicium, ist jedoch dreiwertig, und dementsprechend weichen die Formeln seiner Verbindungen von denen der Siliciumverbindungen ab.

Im Jahre 1776 entdeckte man, daſs die Fumarolen Toskanas einen mit den Wasserdämpfen flüchtigen Stoff, die Borsäure H_3BO_3, welche an sich die Form weiſser, schuppiger, sich fettig anfühlender Krystalle hat, an die Erdoberfläche befördern. Seit jener Zeit wird dort die Borsäure gewonnen, indem man die Fumarolen in flache, aus Mauerwerk konstruierte und mit Wasser gefüllte Becken leitet, in welchen sie sich nebst der Borsäure kondensieren. Man erhält so eine verdünnte Lösung dieser Säure, aus welcher letztere nach dem bei mäſsiger Temperatur ausgeführten Eindampfen auskrystallisiert. Die Masse gelangt, pro Jahr etwa 3000 t, unter der Bezeichnung Sassolin in den Handel.

Die Borsäure vermag in nicht geringem Grade antiseptisch zu wirken, und da sie gleichzeitig die Haut nur wenig ätzt, so findet sie eine ausgedehnte medizinische Verwendung, namentlich bei Entzündungen der Luftwege und bei Hautaffektionen (Boroglycerinlanolin).

100 g Wasser lösen bei 15° nur 4 Gewt., bei 100° aber 30 Gewt. Borsäure auf. Die Lösung reagiert gegen Lackmus sehr schwach sauer, vermag auch den galvanischen Strom nur wenig zu leiten. Beim Sieden der Lösung verflüchtigt sich die Borsäure mit den Wasserdämpfen, was man daran erkennt, daſs die in die Dämpfe gebrachte Flamme des Bunsenbrenners eine grünliche Farbe annimmt. Noch intensiver ist die Flammenfärbung, wenn man die Borsäure in warmem Alkohol löst und denselben entzündet. Wird die feste Borsäure im Tiegel allmählich erhitzt, so verliert sie Wasser, geht bei 100° in die Metaborsäure HBO_2, bei 150° in die Tetraborsäure $H_2B_4O_7$ ($= 4HBO_2 - H_2O$) über, und schlieſslich ergibt sich eine geschmolzene, fadenziehende, nichtflüchtige Masse, das Bortrioxyd B_2O_3, welches zu einer glasartigen Substanz erstarrt. Die Borsäure vermag die Kieselsäure im Glase zu vertreten, und da sie je nach ihrer Menge dessen Schmelzbarkeit, Lichtbrechung und Ausdehnung in der Wärme abändert, so wird sie bei der Fabrikation des Glases und der Glasuren verwendet.

?benso wie das Siliciumdioxyd wird auch das gepulverte Bortrioxyd durch Erhitzen mit Magnesiumpulver reduziert. Aus dem schwarzen ionsprodukt ergibt sich nach dem Behandeln mit Wasser dunkelbraunes, phes Bor vom spezifischen Gewicht 2,5. Dasselbe schmilzt erst in er Weifsglut. An der Luft erhitzt verbrennt es. Führt man die Ren des Bortrioxyds mit Aluminium aus, so scheiden sich aus der lze stark glänzende Borkrystalle aus, die wegen ihrer Härte Bordia- heifsen.

/on der Borsäure H_3BO_3 kennt man keine Salze, wohl aber von den borsäuren, namentlich der Tetraborsäure $H_2B_4O_7$. wichtigste Borat ist der Borax $Na_2B_4O_7$, welcher us seinen wäfsrigen Lösungen bei gewöhnlicher Temr in prismatischen Krystallen mit $10 H_2O$, oberhalb n oktaedrischen Krystallen mit $5 H_2O$ abscheidet. ird im grofsen gewonnen, indem man die Borsäure ner Sodalösung kocht und das Produkt krystallisieren

$$H_3BO_3 + Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7 + 6 H_2O + CO_2.$$

ie Borsäure eine sehr schwache Säure ist, so rea- die wäfsrigen Boraxlösungen alkalisch. Löst man prismatischen Borax in 100 g heifsem Wasser und 20 ccm Schwefelsäure, welche zuvor mit 40 ccm r verdünnt war, hinzu, so scheiden sich beim Ab- die Borsäureblättchen aus. Man kann daher den leicht erkennen, wenn man in den Kolben A 185) ein Gemisch von 30 g Wasser, 40 g Alkohol, Boraxpulver und 80 g konzentrierte Schwefelsäure Sieden erhitzt, den Kolben mit dem Pfropfen B, er das 1 cm weite, unten abgeschrägte Glasröhrchen gt, verschliefst und das 2 cm weite und 50 cm lange hr D anbringt. Die aus letzterem entweichenden fe verbrennen mit prächtig grüner Flamme.

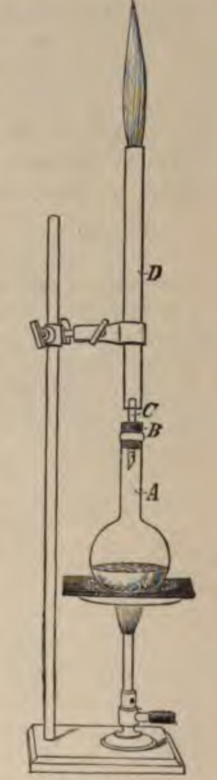


Fig. 185. Borsäurereaktion.

.egt man einen Boraxkrystall in eine 3 mm weite drahtschlinge und erhitzt ihn in einer Bunsenrflamme, so entläfst er unter starkem Aufblähen Krystallwasser und schmilzt zu einer farblosen rle zusammen. Beim Betupfen derselben mit einer tnitratlösung und nochmaligen Glühen entsteht anfangs rzes Kobaltoxyd, welches sich aber in der Perle sehr bald zu einem , blauen Borat löst. Die Verbindungen des Kupfers färben die Boraxgrünblau, die des Chroms grün, die des Eisens grün oder rotgelb und die angans violett. Daher dient geschmolzener Borax als Reagens auf diese e. Die Fähigkeit des schmelzenden Borax, Metalloxyde zu lösen, findet eim Hartlöten Verwendung. Die zu verlötenden Kupfer- oder Messing- werden dicht aneinander gelegt, an der betreffenden Stelle mit Borax-

pulver und einigen Körnern Hartlot (Messing) bestreut und dann mit der Gebläseflamme erhitzt. Das Lot kommt zum Schmelzen und vermag, da der Borax die zu verlötenden Metallstellen oxydrein macht, letztere zu benetzen, so dafs sie beim Erkalten fest verbunden bleiben. Auch in andern Fällen wird der Borax als Flufsmittel benutzt.

Von den andern Boraten, welche in Wasser sämtlich unlöslich sind, hat das Calciumtetraborat $CaB_4O_7 + 4H_2O$ ein besonderes Interesse, insofern es in grofsen, kalksteinartigen Mengen unter dem Namen Borocalcit aus Kleinasien zur Gewinnung der Borsäure, deren Konsum die toskanischen Quellen bei weitem nicht mehr decken, importiert wird. Das Gestein wird gemahlen und dann mit Salzsäure gekocht. Aus der abgeheberten Lösung scheidet sich in der Kälte die Borsäure ab.

Um die Ähnlichkeit der Elemente Silicium und Bor noch weiter zu erläutern, sei erwähnt, dafs sich beim Erhitzen eines Gemisches von Borax, Flufsspat und konzentrierter Schwefelsäure gasförmiges Borfluorid BFl_3 bildet, welches mit dem Wasser unter Ausscheidung von Borsäure die Borfluorwasserstoffsäure $HBFl_4$ erzeugt.

Aufgaben:

152. Nach welcher Gleichung wird das Borfluorid durch Wasser zu Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure umgesetzt?

153. Wieviel g Borsäure kann man aus 10 kg Borocalcit, welcher 12% Calciumkarbonat enthält, gewinnen, und wieviel kg einer 30prozentigen Salzsäure sind hierzu erforderlich?

154. Wieviel kg prismatischen Borax gewinnt man aus 50 kg Borsäure, wenn von letzterer 3% verloren gehen, und wieviel kg Soda werden verbraucht?

B. Metalle.

Einleitung in die Metalle.

§ 56.

Die physikalischen Eigenschaften der Metalle im allgemeinen.

Wie bei allen Naturdingen, so stellen sich auch bei den chemischen Elementen der Klassifikation Schwierigkeiten entgegen. Die Einteilung in Nichtmetalle und Metalle ist nur eine künstliche, da beide Abteilungen weder physikalisch noch chemich scharf geschieden sind, sondern eine Reihe von Zwischengliedern aufweisen.

Während aber die einzelnen Nichtmetalle sich erheblich voneinander unterscheiden, haben alle Metalle mehrere Eigenschaften gemeinsam, und zwar solche, welche den Nichtmetallen entweder gar nicht oder nur in geringerem Maſse zukommen.

Die Metalle sind im allgemeinen undurchsichtige, eigenartig glänzende, meistens schwere, mehr oder weniger geschmeidige und feste, schmelzbare, aber schwer verdampfbare Stoffe, welche sowohl die Wärme als die Elektrizität gut leiten und sich gegenseitig zu Gemischen, Legierungen genannt, durchdringen, ohne hierbei ihren metallischen Charakter einzubüſsen. Freilich sind diese physikalischen Eigenschaften bei den einzelnen Metallen dem Grade nach verschieden und schwanken auch innerhalb gewisser Grenzen bei dem nämlichen Metall je nach seinen Zuständen und Beimengungen. — Daher sind einige vergleichende Betrachtungen hier am Platze.

Glanz. Der Metallglanz beruht auf einer eigenartigen Reflexion des Lichts, ist aber fast immer nur an kompakten und polierten Stücken zu beobachten. In Pulverform sind die Metalle auſser dem Aluminium und Magnesium glanzlos.

Farbe. Fast alle Metalle sind in kompakter Masse weiſs, einige zeigen einen Stich ins Blaue oder Graue. Nur Kupfer und Gold haben eine besondere, nämlich rote bezw. gelbe, Farbe.

Dichte. Das spezifische Gewicht bezeichnet das in Grammen ausgedrückte Gewicht je eines Kubikcentimeters eines festen oder flüssigen Körpers.

Tabelle XII.

Metall		spez. Gew.	Atomgew.	Metall		spez. Gew.	Atomgew.
Kalium	K	0,877	39,15	Kadmium	Cd	8,72	112,40
Natrium	Na	0,97	23,05	Kupfer	Cu	8.95	63,60
Magnesium	Mg	1,75	24.36	Wismut	Bi	9,82	208,50
Aluminium	Al	2,67	27,10	Silber	Ag	10,51	107,93
Antimon	Sb	6,72	120,00	Blei	Pb	11,37	206,90
Chrom	Cr	6,74	52.10	Quecksilber	Hg	13.57	200,30
Zink	Zn	7,15	65,40	Gold	Au	19,33	197.20
Zinn	Sn	7,30	118,50	Osmium	Os	21,40	191.00
Eisen	Fe	7,86	56.00	Platin	Pt	21,48	194,80
Nickel	Ni	8,30	58,70				

Das spezifische Gewicht der Metalle variiert etwas nach der Temperatur und der vorhergegangenen Bearbeitung (gegossen, gewalzt, gezogen). Die Tabelle XII enthält daher nur Mittelwerte. Man teilt die Metalle ein in leichte und schwere, je nachdem ihr spezifisches Gewicht kleiner oder größer ist als 3.



Fig. 186
Graphische Darstellung der spezifischen Gewichte einiger Metalle und einiger Legierungen.

Schneidet man aus gleich dicken Metallblechen gleich breite Streifen, so daß letztere gleich schwer sind, so muß sich, wie Fig. 186 zeigt, die Länge der Streifen umgekehrt verhalten wie die spezifischen Gewichte der Metalle. Die Tabelle XII lehrt ferner, daß zwischen Atomgewichten und spezifischen Gewichten kein Parallelismus besteht. Es sind daher die Massenteilchen der Metalle mehr oder weniger dicht aneinander gelagert.

Geschmeidigkeit. Mit dieser Bezeichnung faßt man die Dehnbarkeit, Ziehbarkeit und Zähigkeit eines Metalls zusammen. Dasselbe ist dehnbar, wenn es durch Hämmern, Walzen oder Pressen Formveränderungen erleidet, ohne zu brechen; andrenfalls nennt man es spröde. Indessen ist bei vielen Metallen das Vermögen, jene mechanische Bearbeitung auszuhalten, an gewisse

Temperaturgrenzen gebunden (Zink ist erst walzbar bei 150°); auch nimmt es bei fortgesetzter Formveränderung sehr oft ab (z. B. beim Kupfer), kann aber dann durch Erwärmen und darauf folgendes Abkühlen wieder auf das ursprüngliche Maſs gebracht werden (Nachlassen). — Die Ziehbarkeit der Metalle ist die Eigenschaft, Drahtform anzunehmen. Sie entspricht nicht immer der Dehnbarkeit. Ordnet man die Metalle nach dem absteigenden Grade der Dehnbarkeit und Ziehbarkeit, so erhält man folgende beiden Reihen:[1])

Au, Ag, Cu, Sn, Pt, Pb, Zn, Fe, Ni;
Au, Ag, Pt, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn, Pb.

Ein Metall ist zähe, wenn es sich oft hin und her biegen läſst, ohne zu brechen; so ist z. B. das Zinn viel zäher als das Zink.

Härte. Hart heiſst ein Metall, wenn es dem Eindringen des Messers oder Meiſsels, der Säge oder des Hobels groſsen Widerstand entgegensetzt. Die einzelnen Metalle zeigen die verschiedensten Härtegrade sowohl untereinander, als auch jedes für sich je nach seinem Zustand. Kalium läſst sich schneiden wie Wachs, aber Chrom ritzt selbst das Glas.

Festigkeit. Die (absolute) Festigkeit eines Metalls wird in der Regel durch die Anzahl der Kilogramme gemessen, welche das Metall pro qmm Querschnitt eben noch tragen kann, ohne zu zerreiſsen. Im gezogenen Zustand ergeben die Metalle folgende Reihe:

Metall.	Fe	Cu	Pt	Ag	Au	Al	Zn	Pb
kg.	62.	42.	34.	29.	27.	20.	5.	2.

Verhalten in der Wärme. Auſser dem Quecksilber, welches erst bei −40° erstarrt, befinden sich alle Metalle bei gewöhnlicher Temperatur im festen Aggregatzustand, schmelzen aber bei einem bestimmten, ihnen eigentümlichen Hitzegrad. Liegt letzterer weit über 1000°, so nennt man das Metall strengflüssig. Einige Metalle, wie Quecksilber, Kalium, Natrium, Kadmium und Zink lassen sich sogar, und zwar noch unter 1000°, destillieren. Indessen sind auch die andern Metalle in sehr hoher Temperatur etwas flüchtig. Die Schmelzpunkte sind folgende:

Tabelle XIII.

Metall	Schmelzpunkt in Celsius-Gr.	Metall	Schmelzpunkt in Celsius-Gr.	Metall	Schmelzpunkt in Celsius-Gr.
Quecksilber	— 40	Zink	420	Nickel	1500
Kalium	62	Antimon	437	Eisen, rein	1800
Natrium	96	Aluminium	700	Platin	1780
Zinn	230	Magnesium	750	Mangan	1900
Wismut	264	Silber	954	Chrom	2000
Kadmium	320	Kupfer	1057	Iridium	2200
Blei	326	Gold	1075	Osmium	2500

In der Praxis bedient man sich, um die hohen Temperaturgrade annähernd zu bezeichnen, folgender Ausdrücke:

1) Der Kürze wegen sind hier die Symbole gewählt. Sie sollen nur die Namen, nicht die Grammatommengen bedeuten.

Beginnende Rotglut,	Kirschrotglut,	Weifsglut,	blendende Weifsglut.
520°	900°	1300°	1600°

Die Metalle erstarren aus dem Schmelzflufs zu krystallinischen Massen. Die Krystalle sind je nach der Art des Metalls verschieden grofs und für ein und dasselbe Metall um so gröfser, je langsamer die Abkühlung der Schmelze erfolgt. Sie bedingen den an frisch gebrochenen Stücken zu beobachtenden Bruch, den man je nach den einzelnen Fällen spiegelnd, körnig, seidenartig, hakig, faserig oder muschelig nennt.

Eine alle Metalle auszeichnende Eigenschaft ist das Vermögen, im Innern ihrer Masse von einer erhitzten Stelle die Wärme fortzuleiten. Während man das eine Ende eines Stabes aus Glas oder Porzellan sehr lange, ohne dafs die Hand am andern Ende Wärme verspürt, in eine Flamme halten kann, ist dies bei einem nicht zu langen Metallstab nicht möglich. Daher fühlt sich ein metallischer Körper bei erhöhter Temperatur heifser, bei geringerer Temperatur kälter an, als er wirklich ist, denn im ersten Fall führt er der Hand die Wärme schneller zu, im zweiten Fall schneller ab als ein nichtmetallischer Körper. Giefst man brennenden Amylalkohol in eine Porzellanschale, so brennt er weiter, aber die Flamme erlischt, wenn er auf eine Kupferplatte fliefst (Davysche Sicherheitslampe S. 42). Die einzelnen Metalle leiten die Wärme mit verschiedener, von ihrer Natur abhängigen Geschwindigkeit, ebenso wie das dickflüssige Glycerin sich in einer Röhre langsamer fortbewegt als das Wasser.

Leitfähigkeit für Elektrizität. Sie ist für die Metalle nicht minder charakteristisch als das Wärmeleitungsvermögen, und zwar besteht zwischen beiden Eigenschaften ein merkwürdiger Parallelismus, welcher ebensowenig erklärt ist wie sie selbst. Das elektrische Leitvermögen eines Metalls nimmt mit steigender Temperatur und der Menge der verunreinigenden Beimengungen erheblich ab. Die Zahlen der Tabelle XIV, durch welche es bei 15° bestimmt wird, bezeichnen die Anzahl der Meter eines Drahts vom Querschnitt eines Quadratmillimeters, die dem elektrischen Strom den Widerstand eines Ohm entgegensetzen.

Tabelle XIV.

Metall	Leitfähigkeit	Metall	Leitfähigkeit	Metall	Leitfähigkeit
Silber, geglüht	62,89	Zink, geprefst	16.95	Platin	5,72—8,39
Kupfer, käuflich	57,40	Messingdraht	14,17	Stahl	5,43
Gold, geglüht	46,30	Nickel, geglüht	7,59	Blei	4,56
Aluminium, käuflich	31,52	Eisendraht	7,55	Quecksilber	1,049

Legierungen. In sehr vielen Fällen genügen die reinen Metalle nicht den Anforderungen der Praxis. Man kann ihnen jedoch sehr oft durch Zusammenschmelzen mit andern Metallen die gewünschten Qualitäten erteilen. Diese Mischungsprodukte oder Legierungen lassen sich entweder in jedem beliebigen Mengenverhältnis herstellen (Blei und Zinn), oder es vermag das eine Metall nur eine begrenzte, zuweilen sogar sehr kleine Menge des

anderen aufzunehmen (Blei legiert sich mit dem Zink nur bis 1,6 % des letzteren). Den Legierungen der ersten Art entspricht das völlig variable Gemisch von Wasser und Alkohol, während die der zweiten Art an beschränkte Flüssigkeitsmischungen, z. B. Wasser und Äther, erinnern.

Die Eigenschaften einer Legierung lassen sich aus dem Mischungsverhältnis von vornherein nicht bestimmen. Im allgemeinen aber lehrt die Erfahrung, dafs die Härte und Festigkeit, sowie die Schmelzbarkeit (S. 155) und Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse gesteigert, dagegen die Geschmeidigkeit und Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität vermindert werden. Die Legierungen, welche die Metalle aufser Eisen, Platin und einigen andern mit dem Quecksilber bilden, sei es direkt, sei es durch Eintauchen des Metalls in eine Quecksilbersalzlösung, heifsen Amalgame.

Da sich die Mengenverhältnisse der Metalle in den Legierungen in der Regel allmählich abändern lassen, ferner das Mischen der Metalle ohne erhebliche Wärmeentwicklung stattfindet, und da der metallische Charakter der Mischungen stets gewahrt bleibt, so hat man die meisten Legierungen als feste Lösungen aufzufassen. Indessen folgt daraus nicht, dafs ihre Masse stets gleichmäfsig sein müfste, wie etwa Obsidian; sie kann auch eine Struktur haben, welche derjenigen des Porphyrs oder Granits vergleichbar ist.

In Bezug auf das Verhalten der Metalle zum Wasserstoff ist zu erwähnen, dafs sie den letzteren in gröfseren oder geringeren Mengen absorbieren. Aber die so entstehenden Produkte nähern sich mehr den Legierungen als den chemischen Verbindungen, und daher darf man die Fähigkeit, Wasserstoffverbindungen zu bilden, als eine Eigentümlichkeit der Nichtmetalle ansehen.

§ 57.

Die chemischen Eigenschaften der Metalle im allgemeinen.

Nicht blofs in ihrem physikalischen Verhalten zeigt sich die Eigenartigkeit der Metalle, sondern sie kommt auch in ihren chemischen Reaktionen zum Ausdruck. Mit Ausnahme der wenigen Edelmetalle unterliegen die Metalle mehr oder weniger schnell der Einwirkung der Luft, mit deren Sauerstoff sie Oxyde bilden, die stets glanzlose, pulverige Massen darstellen. Nach dem Grade der Oxydierbarkeit (S. 11) ordnen sich die Metalle in eine Reihe, die im wesentlichen dieselbe ist, nach welcher sie sich in Säuren zu Salzen lösen, also ihr Bestreben zur Geltung bringen, die Form der positiv elektrisch geladenen Kationen anzunehmen (S. 111). Kein nichtmetallisches Element kann für sich allein den Kationenzustand annehmen. Je gröfser die elektrolytische Lösungstension eines Metalls ist, um so schwieriger hält es, seine Kationen durch Entziehung der Ladungen in den metallischen Zustand zurückzuführen. Die Atome vieler Metalle besitzen eine verschiedene Valenz, und demgemäfs vermögen die Ionen von niedrigerer Valenz noch mehr Elektrizitätsmengen aufzunehmen, wenn ihnen hierzu Gelegenheit geboten wird. So ist bei Anwesenheit des Wassers das Ergebnis der Reaktionen, welche zwischen Metallen und den verschiedenen Arten der Verbindungen, nämlich

der Oxyde, Sulfide, Basen, Säuren und Salze, eintreten, in erster Linie durch die Stellung des Metalls in jener Reihe bestimmt, und der chemische Vorgang selbst ist gleichsam ein Kampf um elektrische Ladungen.

Doch kommt für das Ergebnis dieser Reaktionen zweitens noch der Grad der Löslichkeit der Verbindungen in Wasser zur Geltung, und dieser ist lediglich von dem Charakter der einzelnen Elemente abhängig. Überall, wo Ionen zusammentreffen, die eine unlösliche Verbindung bilden oder aber Veranlassung zu einer Gasentbindung geben könnten, da erfolgt die Reaktion in diesem Sinne. Löslich in Wasser sind die Nitrate aller Metalle, ebenso fast alle Verbindungen der Alkalimetalle (Kalium und Natrium). Indessen werden die Oxyde, Basen und Sulfide der andern Metalle mit Ausnahme derer der Erdalkalien (Calcium) durch das Wasser nur wenig angegriffen, wohl aber von Säuren und werden durch letztere in Lösung gebracht, falls das betreffende Salz löslich ist. So lösen sich die Salze der Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zumeist in Wasser auf, nicht aber die der Phosphorsäure, Kohlensäure, Kieselsäure und Borsäure.

Einige Metalle sind imstande, mehrere Oxyde zu bilden. Die sauerstoffreicheren derselben erweisen sich dann oft als Säureanhydride, da sie die Entstehung von Salzen veranlassen können, in deren Lösungen als Anionen Atomgruppen aus Sauerstoff und Metall fungieren. Demnach ist das Vermögen der Anionenbildung nicht auf die Nichtmetalle beschränkt.

Von den im trocknen Zustand verlaufenden Reaktionen der Metalle sind aufser der Oxydation noch die Schwefelung und Chlorierung und vor allem die Reduktion der durch diese Vorgänge entstandenen Verbindungen zu elementarem Metall hervorzuheben. Im allgemeinen gilt die Regel, dafs diese Reduktionen um so schwieriger sind, d. h. der Zufuhr von Energie um so mehr bedürfen, je gröfser der Energieverlust bei der Entstehung jener Verbindungen gewesen ist.

Aus diesen allgemeinen Angaben über das chemische Verhalten der Metalle läfst sich mit einiger Sicherheit auf die Art ihres Vorkommens in der Natur schliefsen. Die leicht löslichen Verbindungen, besonders die der Alkalien, finden sich im Wasser, namentlich im Meere (S. 196), oder sie haben sich aus letzterem in festen Massen da abgeschieden, wo die Bedingungen hierzu erfüllt waren. Die unlöslichen Verbindungen der Metalle hat man auf dem Festland zu suchen, und zwar entweder auf der Oberfläche oder im Innern der Erde. In erster Linie sind die als Erze bezeichneten Oxyde, Sulfide und Karbonate der Schwermetalle dem Innern der Erde zu entnehmen, wo sie im Gestein eingebettet und vor dem Eingriff der Luft und des Wassers geschützt liegen. Im gediegenen Zustand treten wesentlich nur die Edelmetalle auf, entweder ebenfalls in den Bergen oder infolge der Verwitterung der Gesteine auf dem Grunde der Ströme und ehemaligen Flufsläufe.

Die Quantitäten, in denen die Elemente in den Weltmeeren und der Erdrinde insgesamt vorkommen, sind aufserordentlich verschieden. Etwa 59 Elemente machen im ganzen noch nicht $^1/_{100}$ % aus. Die prozentischen Mengen der übrigen 18 Elemente sind in der 2. Kolumne der Tabelle XV verzeichnet, deren 3. Kolumne die relative Zahl der Atome (H = 100 gesetzt) enthält.

Tabelle XV.

Element		Prozentmenge	Anzahl der Atome	Element		Prozentmenge	Anzahl der Atome
Sauerstoff	O	49,98	333,20	Titan	Ti	0,30	0,64
Silicium	Si	25,30	96,10	Kohlenstoff	C	0,21	1,87
Aluminium	Al	7,26	28,60	Chlor	Cl	0,15	0,45
Eisen	Fe	5,08	9,70	Phosphor	P	0,09	0,31
Calcium	Ca	3,51	9,40	Mangan	Mn	0.07	0,12
Magnesium	Mg	2,50	11,10	Schwefel	S	0,04	0,13
Natrium	Na	2,28	10,50	Baryum	Ba	0,03	0.02
Kalium	K	2,23	6,08	Stickstoff	N	0,02	0,15
Wasserstoff	H	0,94	100,00	Chrom	Cr	0,01	0,02

Einteilung der Metalle. Die Reihenfolge, nach welcher die wichtigsten Metalle im folgenden behandelt werden, ist nach drei Gesichtspunkten aufgestellt, nämlich nach dem spezifischen Gewicht, der Reaktionsfähigkeit und der Ähnlichkeit der Formeln ihrer Verbindungen.

a. **Leichte Metalle.**

I. Gruppe der Alkalien,
Kalium und Natrium.

II. Gruppe der alkalischen Erden,
Calcium, Strontium, Baryum.

III. Gruppe des Magnesiums,
Magnesium, Zink, Kadmium.

IV. Gruppe der Erden,
Aluminium.

b. **Schwere Metalle.**

V. Gruppe des Bleies,
Blei.

VI. Gruppe des Silbers,
Silber, Kupfer, Quecksilber.

VII. Gruppe des Chroms,
Chrom, Mangan.

VIII. Gruppe des Eisens,
Nickel, Kobalt, Eisen.

IX. Gruppe der Edelmetalle,
Gold, Platin.

§ 58.

Die Atomgewichte der Metalle.

Nach S. 35 ergab sich für das Äquivalentgewicht des Zinks die Zahl 32,7, nämlich die Anzahl Gramme Zink, welche 1,008 g Wasserstoff ver-

treten. Denselben Wert 32,7 erhielt man auch gemäfs dem Faradayschen Gesetz (§ 24) als die Grammvalenzmenge, welche aus Zinklösungen durch 96500 Coulomb an der Kathode niedergeschlagen wird. Das Gewicht des Zinkatoms wurde zu $65,4 = 2 \cdot 32,7$ angenommen, und daher wurde ihm die Wertigkeit 2 zugeschrieben. Diese Annahme bedarf der näheren Begründung.

Die Atomgewichte der gasförmigen nichtmetallischen Elemente wurden ermittelt, indem man das Molekulargewicht, d. h. die Anzahl Gramme für das Gewicht von 22,4 *l* des Gases, halbierte; und die Berechtigung hierfür lag vor, weil sich nach den beschriebenen Versuchen die elementaren Gasmolekeln bei chemischen Reaktionen in mindestens 2 Atome spalten müssen. — Auch für das bei etwa 1000° siedende Zink ist das Gewicht seines Dampfes bestimmt worden. Dasselbe ist 2,36 mal gröfser als das der Luft, so dafs 22,4 *l* Zinkdampf etwa 65 g wiegen, und diese Zahl das Molekulargewicht des Zinks darstellt. Nun fragt es sich, in wie viel Atome die Zinkmolekel bei chemischen Vorgängen zerfällt? Das Zink verbindet sich mit dem Chlor direkt zu Zinkchlorid. Hierbei ergibt sich, dafs, wenn zu 22,4 *l* Zinkdampf 22,4 *l* Chlor geleitet werden, nicht mehr als 22,4 *l* Zinkchloriddampf entstehen. Folglich erhält man:

$$1 \text{ Mol Zinkdampf} + 1 \text{ Mol Chlor} = 1 \text{ Mol Zinkchloriddampf},$$

und hieraus geht hervor, dafs sich die Zinkmolekel überhaupt nicht gespalten hat, dafs sie also einatomig, und das Atomgewicht des Zinks 65,4 ist. Dieselben Schlüsse werden auch durch die Bestimmung der Dampfdichte des Zinkchlorids (Siedepunkt 730°) bestätigt, nach welcher in der Tat 22,4 *l* Zinkchloriddampf $136,3 = 65,4 + 2 \cdot 35,45$ g wiegen, so dafs seine Formel $ZnCl_2$ ist.

Auch für das Quecksilber und Kadmium ist die Einatomigkeit der Molekel erwiesen, und für die übrigen Metalle, deren Dampfdichte man wegen der hohen Siedepunkte experimentell nicht festgestellt hat, ist die Einatomigkeit ihrer Molekeln aus andern Erscheinungen zu erschliefsen.

Zur Ermittlung der Atomgewichte der nicht leicht vergasbaren Metalle ist die Bestimmung ihrer spezifischen Wärme geeignet. Erwärmt man einen an einem Faden befestigten 21,8 g schweren Zinkstab (5 cm lang, 0,88 cm Durchmesser) auf 100° und senkt ihn in 100 g Wasser von 15°, so beträgt, wenn Wärmeverluste vermieden werden, die Ausgleichstemperatur 16,7°. Das Wasser hat also 170 cal aufgenommen, und diese Wärme hat das Zink abgegeben. Die Anzahl der Calorieen, welche 1 g Zink abgibt oder aufnimmt, wenn es sich um 1° (mittlerer Temperatur) abkühlt oder erwärmt, heifst die spezifische Wärme des Zinks. Bezeichnet man sie mit x, so ist

$$170 = x \cdot 21,8 \cdot (100 - 16,7),$$

also $x = 0,0936$. Ein ebenfalls 21,8 g schwerer Silberstab (5 cm lang, 0,73 cm Durchmesser) ergibt unter obigen Bedingungen die Ausgleichstemperatur von nur 16,025°, woraus für die spezifische Wärme des Silbers der Wert 0,056 folgt. Soll der Silberstab 100 g Wasser von 15° auf 16,7° erwärmen, wie es der Zinkstab tat, so mufs er 36 g schwer (5 cm lang, 0,93 cm Durchmesser) sein.

Ein qualitativer Versuch mit dem Thermoskop (S. 104) macht diese Er-

gebnisse anschaulich. In die beiden Rezipienten dieses Apparats, welche 20 ccm Wasser enthalten, senke man die 21,8 g schweren, auf 100° erwärmten Metallstäbe ein. Man beobachtet einen stärkeren Ausschlag an demjenigen Manometer, welches mit dem den Zinkstab enthaltenden Rezipienten verbunden ist Dagegen sind die Ausschläge beider Manometer gleich, wenn sich die Gewichtsmengen des Zinks und Silbers wie 21,8 : 36,0 verhalten.

Dieses Verhältnis stimmt aber mit dem Verhältnis 65,4 : 107,93 überein, d. h. mit dem Verhältnis der Atomgewichte. Folglich geben die auf gleiche Temperatur erhitzten Metalle beim Abkühlen um die gleiche Zahl der Temperaturgrade gleichviel Calorieen ab, vorausgesetzt, dafs sich ihre Gewichtsmengen wie die Atomgewichte verhalten. 65,4 g Zink geben beim Abkühlen um 1° $65{,}4 \cdot 0{,}0936 = 6{,}1$ cal, 107,93 g Silber $107{,}93 \cdot 0{,}056 = 6$ cal ab. Dieses Gesetz der gleichen Atomwärme von Dulong und Petit (1819) ist also auszudrücken durch die Gleichung:

$$A \cdot W = 6,$$

wenn A das Atomgewicht, und W die spezifische Wärme bedeutet. Da jenes Gesetz für alle festen Elemente gilt, deren Atomgewicht höher als 30 ist, so ist die Bestimmung der W-Werte ein vorzügliches Mittel zur Auffindung der Atomgewichte der meisten Metalle.

Haben z. B. die spezifischen Wärmen des Kupfers und Eisens die Werte 0,0948 bezw. 0,1120, so sind die berechneten Zahlen für A 63,29 bezw. 53,58. Nun hat man auf dem Wege der Elektrolyse einer Kupfersulfat- und einer Eisenchlorürlösung die Äquivalente 31,8 bezw. 28 ermittelt. Folglich sind letztere Zahlen zu verdoppeln, wenn man die Atomgewichte erhalten will; diese sind also 63,6 bezw. 56,0, und hieraus ist zu schliefsen, dafs in den Lösungen jener Salze beiderlei Metallionen zweiwertig sind. Ferner aber hat die Elektrolyse einer Kupferchlorürlösung für Kupfer die Äquivalentzahl 63,6, und die einer Eisenchloridlösung für Eisen die Äquivalentzahl 19,3 ergeben. Mithin müssen in diesen Lösungen die Kupfer- und die Eisenionen ein- bezw. dreiwertig sein, denn das Atomgewicht ist ein für allemal eine konstante Gröfse, nur kann die Valenz des Atoms und mit dieser seine Qualität wechseln.

Aufgaben:

155. Der Dampf des Aluminiumchlorids ist (bei 800°) 4,61 mal schwerer als Luft. Wie grofs ist demnach das Molekulargewicht des Chlorids, und wie grofs das Atomgewicht des Aluminiums, wenn das Chlorid 2,03% Aluminium enthält?

156. Wie grofs ist das Äquivalentgewicht des Kupfers in einer Kupfersulfatlösung, wenn der nämliche Strom bei 14° und 760 mm Luftdruck 90 ccm feuchtes Knallgas und 0,16 g Kupfer ausscheidet?

157. Aus einer Kupferchlorürlösung fallen während der Elektrolyse 0,42 g Kupfer an der Kathode aus, während in dem dahinter geschalteten Knallgasvoltameter 120 ccm feuchtes Knallgas bei 18° und 755 mm Luftdruck durch den Strom entwickelt werden. Wie grofs ist das Äquivalent des Kupfers in der Kupferchlorürlösung?

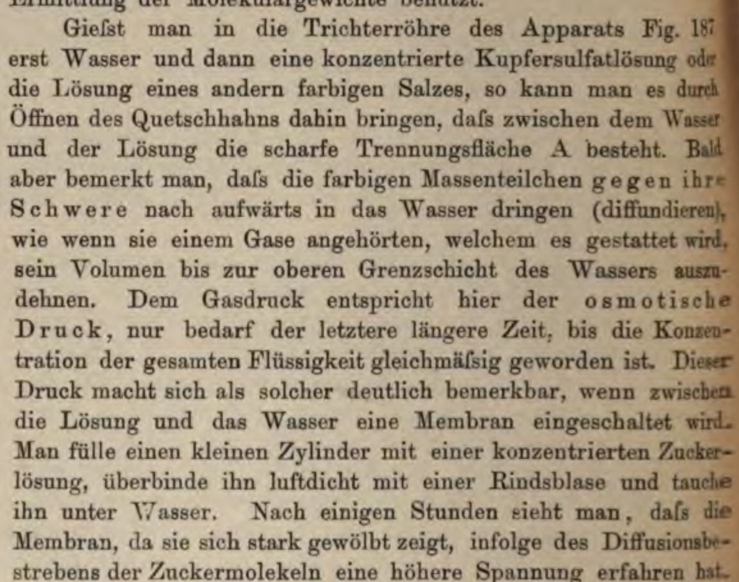
§ 59.

Methoden zur Bestimmung der Molekulargewichte der Verbindungen.

Nach dem Luftverdrängungsverfahren (S. 47) wird das Molekulargewicht eines Stoffs, wenn er vergasbar ist, durch die Anzahl der Gramme gefunden, welche 22,4 *l* des Dampfes im Normalzustand (0° und 760 mm Druck) einnehmen würden.



Fig. 187. Diffusion.



Für die nicht vergasbaren Stoffe hat man in der neueren Zeit das verschiedene Verhalten ihrer verdünnten Lösungen zur Ermittlung der Molekulargewichte benutzt.

Gieſst man in die Trichterröhre des Apparats Fig. 187 erst Wasser und dann eine konzentrierte Kupfersulfatlösung oder die Lösung eines andern farbigen Salzes, so kann man es durch Öffnen des Quetschhahns dahin bringen, daſs zwischen dem Wasser und der Lösung die scharfe Trennungsfläche A besteht. Bald aber bemerkt man, daſs die farbigen Massenteilchen gegen ihre Schwere nach aufwärts in das Wasser dringen (diffundieren), wie wenn sie einem Gase angehörten, welchem es gestattet wird, sein Volumen bis zur oberen Grenzschicht des Wassers auszudehnen. Dem Gasdruck entspricht hier der osmotische Druck, nur bedarf der letztere längere Zeit, bis die Konzentration der gesamten Flüssigkeit gleichmäſsig geworden ist. Dieser Druck macht sich als solcher deutlich bemerkbar, wenn zwischen die Lösung und das Wasser eine Membran eingeschaltet wird. Man fülle einen kleinen Zylinder mit einer konzentrierten Zuckerlösung, überbinde ihn luftdicht mit einer Rindsblase und tauche ihn unter Wasser. Nach einigen Stunden sieht man, daſs die Membran, da sie sich stark gewölbt zeigt, infolge des Diffusionsbestrebens der Zuckermolekeln eine höhere Spannung erfahren hat.

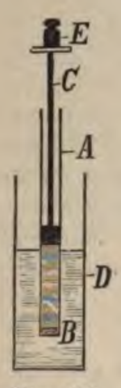
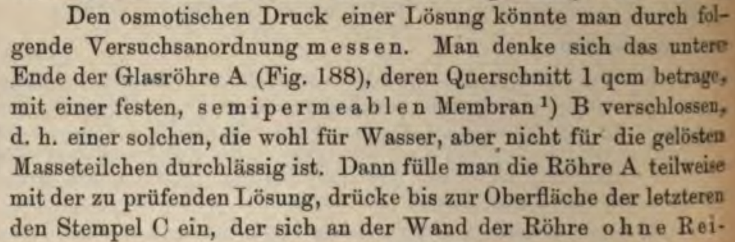


Fig. 188. Messung des osmotischen Drucks.



Den osmotischen Druck einer Lösung könnte man durch folgende Versuchsanordnung messen. Man denke sich das untere Ende der Glasröhre A (Fig. 188), deren Querschnitt 1 qcm beträgt, mit einer festen, semipermeablen Membran [1]) B verschlossen, d. h. einer solchen, die wohl für Wasser, aber nicht für die gelösten Masseteilchen durchlässig ist. Dann fülle man die Röhre A teilweise mit der zu prüfenden Lösung, drücke bis zur Oberfläche der letzteren den Stempel C ein, der sich an der Wand der Röhre ohne Reibung verschieben lassen möge, und senke endlich die Röhre vertikal in den mit Wasser gefüllten Zylinder D so tief ein, daſs das Niveau der Lösung gleich dem-

1) Eine solche Membran würde man erhalten, wenn man das untere Ende der Röhre A mit einer Gipsplatte fest verschlieſst und in der mittleren Fläche ihrer Masse einen Niederschlag von Kupferferrocyanid dadurch hervorbringt, daſs man die Röhre mit einer 3prozentigen Kaliumferrocyanidlösung füllt und sie mehrere Tage in einer 3prozentigen Kupfersulfatlösung stehen läſst.

des Wassers ist. Die Lösung ist nun bestrebt, durch die Membran Wasser hmen, infolgedessen der Stempel C langsam gehoben wird. Beschwerte a aber mit einem Gewicht E (kg) dergestalt, daſs er age dauernd beibehalten würde, so würde der Quo- : 1,031 [1]) den osmotischen Druck in Atmosphären n.

ese Wirkungsweise des osmotischen Drucks wird durch n Versuch erläutert. In der kleinen Tonzelle A (Fig. 189), Masse eine semipermeable Membran eingelagert ist, ist röhre B eingekittet. Man fülle A mit einer etwa 50pro- Zuckerlösung, schichte auf letztere blaue Lackmuslösung Rande der Röhre B, verschlieſse letztere mit dem Pfropfen hiebe durch dessen Bohrung das etwa 3 mm weite Steig- Den so vorgerichteten Apparat befestige man mittels pfens E, der noch das beiderseits offene Glasröhrchen G dem Halse der mit Wasser gefüllten Flasche F. In- r Wasseraufnahme seitens der Zuckerlösung in A beob- nan sehr bald im Rohr D ein Steigen der blauen Flüssig- d zwar bis zu 40 cm während einer Stunde. Denkt man C statt des Rohrs D ein Manometer angebracht, dessen henkel geschlossen ist, so könnte man den osmotischen in Atmosphären bestimmen. Für diesen Zweck aber die Lösung verdünnt sein, und es würden Wochen ver- he das Manometer den Maximaldruck anzeigt.

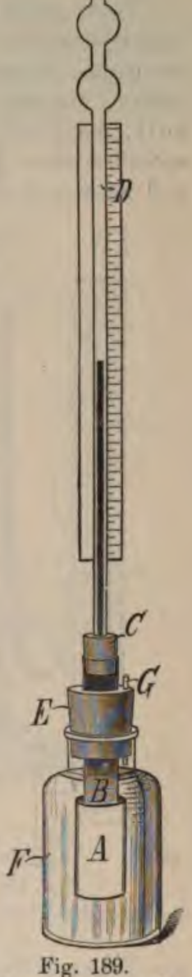


Fig. 189. Demonstration des osmotischen Drucks.

e Messungen des osmotischen Drucks der Lösungen elektrolytischer Stoffe (Zucker, Harnstoff etc.) sser oder einem andern Lösungsmittel haben er- daſs jener Druck proportional der Kon- ation der Lösung und der absoluten eratur wächst. Da diese Tatsachen an das en der Gase erinnern, so hat man untersucht, ob ie Werte des osmotischen Drucks den Gasgesetzen genügen. Man bediente sich hierzu einer Formel, die Beziehungen des Gasdrucks, des Gasvolumens r absoluten Temperatur ausdrückt. Nach S. 21 das Boyle-Mariottesche Gesetz für Gasvolumen Temperatur T:

$$p_1 \cdot v_{1_T} = p \cdot v_T.$$

ay-Lussacsche Gesetz lautet nach S. 22:

$$v_T = v_0 \cdot \frac{T}{273}.$$

nan in jene Gleichung diesen Wert v_T ein, so ergibt sich:

$$p_1 \cdot v_{1_T} = p \cdot v_0 \cdot \frac{T}{273}.$$

man nun für p als Einheitswert eine Atmosphäre und für v_0 als

[1]) 1,031 kg ist das Gewicht einer Atmosphäre, d. h. einer Luftsäule von 1 qcm nitt, deren Höhe von der Erdoberfläche bis zur Grenze der Luft reichen würde.

Einheit das Volumen von 22,4 *l*, welches 1 Mol des Gases umfaſst, ei
ist allgemein:

$$p \cdot v = 0,0819 \cdot T.$$

Nun ergibt die Messung des osmotischen Drucks einer 1 prozen
Zuckerlösung bei 0° den Wert von 0,65 Atm. Setzt man in jene Gasglei
für p den Wert 0,65 und für T die Zahl 273, so ist v = 34,4 *l*. De
müſste, wenn die Gasgleichung auf Lösungen übertragbar
soll, die 1 prozentige Zuckerlösung derartig sein, daſs in 34,4 *l* 1 Mol Z
enthalten wäre. 100 g einer 1 prozentigen Zuckerlösung enthalten aber 1 g Z
und nehmen den Raum von 99,7 ccm ein. Demnach würde sich das Vol
v der Lösung, in welchem 1 Mol Zucker $C_{12}H$
= 342 g vorhanden wäre, nach der Gleichung:

$$1 : 99,7 = 342 : v$$

zu 34 097 ccm oder 34,1 *l* berechnen, einem Wert, w
dem obigen von 34,4 *l* auſserordentlich nahe k

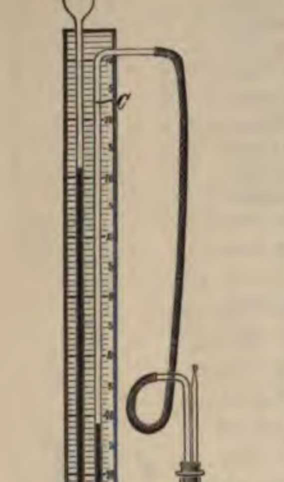


Fig. 190.
Dampfdruckbestimmung.

Fertigt man sich eine Lösung von Har
$CO(NH_2)_2$, dessen Molekulargewicht 60,11 ist,
solcher Konzentration an, daſs in 34,4 *l* der L
60,11 g Harnstoff enthalten sind, so ist diese L
äquimolekular einer 1 prozentigen Zuckerlö
Ihr osmotischer Druck bei 0° beträgt ebe
0,65 Atm.

Allgemein gilt also das Gesetz, daſs äquim
kulare Lösungen **verschiedener Stoffe**
gleicher Temperatur gleichen osm
schen Druck haben. Der letztere ist als
Gleichheit der Temperatur, ebenso wie der I
gleicher Gasvolumen, nur abhängig von der Anza
in gleichen Volumen vorhandenen gelösten Mol

Die Gasgleichung $p v = 0,0819 T$ hat de
auch Gültigkeit für alle Lösungen, wenn ansta
Gasdrucks der osmotische Druck (in Atm.),
anstatt des Gasvolumens (in Litern) dasjenige Vo
der Lösung tritt, welches 1 Mol des Stoffs
enthält. Mithin üben die Molekeln
gelösten Stoffs bei osmotischen Vorgängen gegen eine s
permeable Membran denselben Druck aus, mit welchem
in Gasform, **wenn das Lösungsmittel entfernt würde,** in dem glei
Volumen und bei gleicher Temperatur auf die Wände de
einschlieſsenden Gefäſse drücken würden.

Ein entsprechendes Ergebnis haben die Bestimmungen des Dampfdruck
dünnter Lösungen herbeigeführt. Die an das Manometer C (Fig. 190) angeschlo
2 *l* groſse Flasche enthält in dem Pfropfen eine Glasröhre, deren unteres
zu einer dünnwandigen Kugel aufgeblasen und mit Äther gefüllt ist, wä
ihr oberes Ende zugeschmolzen ist. Drückt man die Röhre gegen den

che, so dafs die Kugel zerplatzt (s. Fig. 190), so zeigt das Quecksilber
ıde Manometer bei 19° den Dampfdruck von 420 mm an (beim Siede-
35°) des Äthers würde er 760 mm be-

Führt man den Versuch mit zwei Lö-
ıus, welche auf 100 g Äther 13,8 bezw.
Salicylsäure enthalten, so erweist sich
ıpfdruck geringer, und zwar um 32
1 mm. Die Dampfdruckvermin-
g ist also proportional der
ntration der Lösung. Löst man
er andere Stoffe, so behalten die
ruckverminderungen immer dieselben
bei, falls die betreffenden Lösungen
olekular sind.

dem Dampfdruck einer Flüssigkeit
er ihr Siedepunkt und Gefrierpunkt
r Beziehung. Beim Sieden einer Lösung
ft nur das Lösungsmittel, nicht der
Stoff, falls der Siedepunkt des letzteren
ns 130° höher liegt. Wäfsrige Lösungen
ber bei 100° noch nicht den Dampf-
n 760 mm. Folglich sieden sie erst bei
Temperatur, und zwar müssen die
unktserhöhungen mit der Kon-
tion der Lösung eines Stoffs
nen, und diese Zunahmen müssen
uimolekulare Lösungen belie-
Stoffe (Nichtelektrolyte) kon-
sein, falls das Lösungsmittel
be bleibt.

se Forderungen lassen sich durch Versuche
des Apparats Fig. 191 bestätigen. Das
ifs G ist in der Klemme R des Stativs S
und ruht, unten umgeben von Asbestwolle,
mit einer Asbesteinlage versehenen Draht-
Der mantelförmige, unten offene und ober
estpappe bedeckte Glaszylinder M soll
erlusten vorbeugen. Im Pfropfen P sind
ler K und das Thermometer T, dessen
r 3 Grade, von 100° bis 103° umfafst, be-
Zunächst bestimme man den Siedepunkt
en Wassers, indem man das Siedegefäfs G
gewaschener Tariergranaten, welche einen
fsigen Verlauf des Siedens bewirken sollen,

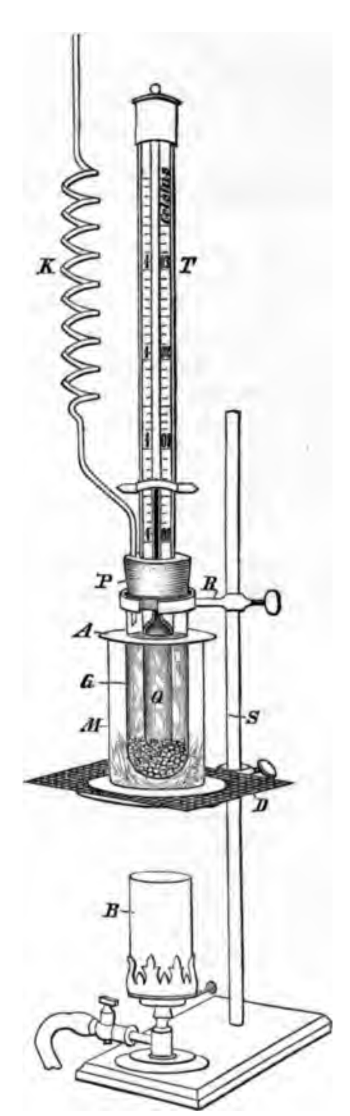


Fig. 191.
Siedepunktsbestimmung.

00 g Wasser beschickt, dann den Pfropfen P aufsetzt, so dafs das Niveau des Queck-
älters mit dem des Wassers gleich hoch steht, und schliefslich den Apparat mit
ıt regulierbaren Argandbrenner B erhitzt, bis der Siedepunkt konstant ist. Bei
Luftdruck beträgt er 100,41°. — Hierauf ermittle man die Siedepunkte der
ı, welche auf je 100 g Wasser die Zuckermengen von 11,4, 22,8 und 34,2 g

enthalten. Die Siedepunkte sind 100,58°, 100,76° und 100,92°, mithin sind die Siede-punktserhöhungen 0,17°, 0,35° und 0,51°. Diese aber nehmen proportional den Zucker-mengen zu, denn für je 1 g Zucker steigt der Siedepunkt durchschnittlich um 0,0151°. Mithin würde für 1 Mol = 342 g Zucker die Siedepunktserhöhung 5,2° betragen.

Führt man die Siedepunktsbestimmungen mit wäſsrigen Harnstofflösungen aus, welche jenen Zuckerlösungen äquimolekular sind, also auf 100 g Wasser die Harnstoff-mengen von 2, 4 und 6 g enthalten, so ergeben sich für die entsprechenden Siede-punktserhöhungen genau dieselben Zahlen, und für 1 Mol = 60,11 g Harnstoff wieder die Zahl 5,2.

Wenn man einer der Zuckerlösungen einige Tropfen Salzsäure zufügt, so wird nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6$$

jede Rohrzuckermolekel durch Aufnahme einer Wassermolekel in zwei Traubenzucker-molekeln gespalten. Demnach muſs sich die Siedepunktserhöhung ebenfalls verdoppeln, was auch der Versuch bestätigt.

Bezeichnet man die Anzahl Gramme des in 100 g Wasser gelösten Stoffs mit L, die zugehörige Siedepunktserhöhung mit t, das Molekulargewicht des Stoffs mit M, und die molekulare Siedepunktserhöhung, welche für wäſsrige Lösungen den Wert 5,2 hat, mit S, so erhält man die Proportion

$$L : t = M : S.$$

$$\text{Demnach ist} \quad M = S \cdot \frac{L}{t}.$$

Man kann daher durch die Bestimmung des Siedepunkts der der Konzentration nach bekannten Lösung eines Stoffs das Molekulargewicht des letzteren er-mitteln. Löst man z. B. 10,1 g Erythrit in 100 g Wasser auf, und ergibt sich die Siedepunktserhöhung zu 0,43°, so ist

$$M = 5{,}2 \cdot \frac{10{,}1}{0{,}43} = 122,$$

ein Wert, welcher (verglichen mit den Ergebnissen der quantitativen Analyse) der Formel $C_4H_{10}O_4$ entspricht.

Die molekularen Siedepunktserhöhungen für Alkohol und Äther sind 11,5 bezw. 21,2. Man wird von diesen Lösungsmitteln Gebrauch machen, wenn das Molekulargewicht von Stoffen, welche in Wasser unlöslich, in jenen Flüssig-keiten aber löslich sind, zu bestimmen ist.

Die Folgerungen aus den Siedepunktsbestimmungen verdünnter Lösungen ent-sprechen denen ihrer Gefrierpunktsbestimmungen. Beim Gefrieren einer Lösung scheidet sich zunächst nur das reine Lösungsmittel in fester Form aus. Denn wenn man z. B. die violette, wäſsrige, sehr verdünnte Lösung des Kalium-permanganats in einem Reagensglas mittels einer Kältemischung zum Gefrieren bringt, so erhält man einen farblosen Eiszylinder mit einem dunkelvioletten axialen Faden. Da der Dampfdruck der Lösungen geringer ist als der des Lösungsmittels, so muſs eine wäſsrige Lösung unter 0° gefrieren, und zwar erst bei derjenigen Temperatur, bei welcher Eis und Lösung gleichen Dampf-druck haben.

Um den Gefrierpunkt einer Lösung zu ermitteln, bringe man sie in das Reagens-glas R (Fig. 192), befestige dieses mittels eines Korkes im Halse der mit Alkohol ge-füllten Standflasche F, welche von der Kältemischung des Gefäſses K umgeben ist,

e Lösung das Thermometer T ein und warte den Beginn der Eisausscheidung nan den Rührer r beständig auf und ab bewegt.

Gefrierpunkte der Zuckerlösungen, welche auf 100 g Wasser 11,4, 34,2 g Zucker enthalten, liegen bei —0,62, —1,23 und —1,85°. also proportional der Zunahme der Konzentration. Die nämlichen ben die Gefrierpunkte äquimolekularer wäſsriger Lösungen anderer d für alle diese beträgt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung °. Mithin bestimmt man das Molekulargewicht M s, dessen Lösung auf je 100 g Wasser L Gramm enthält und ϑ^0 unter Null gefriert, nach der :

$$M = G \cdot \frac{L}{\vartheta}.$$

eben erörterten, ähnlich lautenden Gesetze des n Drucks, der Dampfdruckverminderung, der serhöhung und der Gefrierpunktserniedrigung wurchst durch die Untersuchungen an Lösungen olytischer Stoffe gefunden. Führt man aber die nden Versuche mit den wäſsrigen Lösungen der e aus, welche denen der Nichtelektrolyte äquisind, so ergeben sich für jene Gröſsen annähernd lten, dreifachen oder vierfachen Werte. So erfür eine Lösung von Natriumchlorid, welche auf sser 5,85 g Salz enthält und der Zuckerlösung, auf 100 g Wasser 34,2 g Zucker kommen, äquiist, als Siedepunktserhöhung nicht 0,51° und als ktserniedrigung nicht 1,23°, sondern fast die Zahlen, nämlich 0,94° bezw. 3,5°. Die Ursache weichung kann nur darin bestehen, daſs die NaCl in zwei Massenteilchen, welche äſsrigen Lösung wie Einzelmolekeln gespalten ist. Jene Massenteilchen können ur die Ionen Na˙ und Cl′ sein, und daher ade die Erscheinungen des Siedens und Geer wäſsrigen Lösungen eine vorzügliche Bestäti- Theorie der elektrolytischen Disso- der Ionen (§ 24). Zieht man aber die Er- n dieser Dissoziation in Rechnung, so gewähren mungen der Siedepunkte und Gefrierpunkte auch zur Feststellung der Molekulargewichte der , insbesondere der Salze.

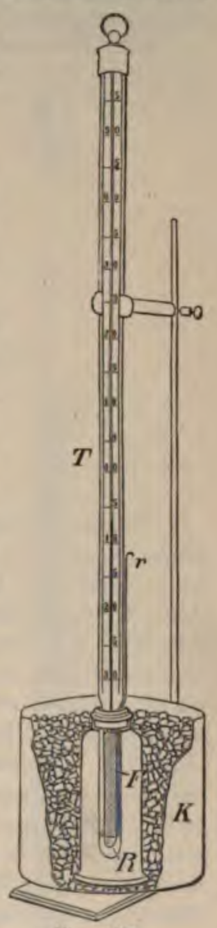


Fig. 192. Gefrierpunktsbestimmung.

ben:

Wieviel Atmosphären beträgt der osmotische Druck einer Kochsalzlösung n sich in 100 ccm 2 g Kochsalz befinden, und die Ionendissoziation voll- e?

Wie groſs ergibt sich das Molekulargewicht des Kaliumnitrats, wenn 100 ccm

der Lösung 1 g Salz enthalten. bei 0° der osmotische Druck von 4,36 Atm. gefun[den] ist, und vollständige elektrolytische Dissoziation vorausgesetzt wird?

160. Welches ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung einer Kochsalzlösung, welche in 100 ccm 5,8 g Salz enthält und bei —3,5° gefriert, und wieviel Prozent der Salzmolekeln sind in die Ionen dissoziiert?

161. Bei welcher Temperatur gefriert eine Kaliumchloridlösung, wenn in 1 *l* 25 g Salz enthalten sind, und vollständige Dissoziation angenommen wird?

162. Bei welcher Temperatur würde eine Lösung von Calciumchlorid sieden, wenn in 100 ccm derselben 20 g des Salzes $CaCl_2 + 6H_2O$ vorhanden sind, und vollständige Dissoziation angenommen wird?

163. Wie grofs ergibt sich das Molekulargewicht der Borsäure, wenn in deren Lösung auf 100 ccm 4 g Borsäure kommen, der Siedepunkt unter Normaldruck zu 100,33° bestimmt ist, und keine Dissoziation stattfindet?

---

a. Leichte Metalle.

I. Gruppe der Metalle der Alkalien.

§ 60.

Allgemeines.

Die Alkalimetalle Kalium und Natrium zeichnen sich durch ihr geringes spezifisches Gewicht, welches sogar kleiner ist als das des Wassers, sowie durch ihre hervorragende chemische Aktivität aus. Sie verbinden sich äufserst lebhaft mit fast allen Nichtmetallen und können deshalb auch nur unter Abschlufs der Luft aufbewahrt werden. Daher bedarf es der Zufuhr grofser Energiemengen, um sie aus ihren Verbindungen wieder frei zu machen. Dies ist die Ursache, weshalb sie erst spät, nämlich am Anfang des 19. Jahrhunderts, entdeckt sind. Ihre Atome verhalten sich in den Verbindungen fast ausnahmslos einwertig. Wegen ihres aufserordentlichen Ionisierungsbestrebens bilden sie die stärksten Basen und mit allen Säuren Salze, die fast sämtlich in Wasser löslich und in den Lösungen in hohem Grade dissoziiert sind. Daher benutzt man ihre Salze in der Praxis gleichsam als die festen Träger der Säuren. Sind letztere stark, so behalten sie in den Alkalisalzen, wenn auch in abgeschwächtem Mafse, ihre chemischen Eigenschaften bei (Nitrate, Chlorate); sind jene schwach, so kommen mehr die Alkalimetalle selbst zur Geltung, und die Säuren der Salze wirken dann nur mildernd auf die Stärke der Basen ein (Karbonate). Die Lösungen der Normalsalze der starken Säuren reagieren neutral, die Lösungen der Normalsalze der schwachen Säuren reagieren basisch.

Bei der Besprechung der Nichtmetalle ist bereits der Grund zum Verständnis dieser allgemeinen Betrachtungen gelegt worden. Auch sind dort schon die meisten Verbindungen der Alkalimetalle gekennzeichnet. Es bleibt aber noch übrig, die grofsartige Industrie dieser Verbindungen, sowie die

ıg derselben in der Natur, in der Technik und im Haushalt zur An- zu bringen.

§ 61.
Das Kalium, K = 39,15.

prünglich ist alles Kalium und wahrscheinlich auch alles Natrium als Be- derjenigen Gesteine gegeben, welche vor allem Feldspäte und Glimmer . Diese werden durch die fortdauernde Verwitterung (S. 196) aufge- ıen, indem durch die gemeinsame Tätigkeit des des Kohlendioxyds und der Luft die Alkalimetalle in Form der Karbonate, dann je nach den örtlichen ıssen auch in Gestalt andrer Salze, in Lösung gebracht Der Verwitterung unterliegen sowohl die Felsen rge, als auch die aus mehr oder weniger grofsen rümmern zusammengesetzte Erdkrume. Zwischen ıngen der Kalium- und Natriumsalze besteht aber tiger Unterschied insofern, als die ersteren von n Erdschicht absorbiert werden, letztere aber nicht. rsuch Fig. 193 demonstriert diese Erscheinung. m lange Röhre A ist mit dem Pfropfen B ver- , welcher die Röhre D und die Trichterröhre C n dem unteren Ende der letzteren ist das Draht- angebracht, um Verstopfungen der Röhre zu ver- Nachdem A mit trockner, gesiebter Erde gefüllt ıbe man den Pfropfen F ein, stelle den Apparat und giefse durch C eine Lösung von Kaliumkar- elche auf 1 *l* Wasser 1 g des Salzes enthält und e Bräunung des gelben Kurkumapapiers die alka- eaktion anzeigt. Die aus D abtropfende Flüssig- ıält kein Kaliumsalz mehr, denn der Kurkuma- eifen bleibt gelb. So erklärt es sich, dafs der Teil der Kaliumsalze dem Erdboden verbleibt, wäh- Natriumsalze gröfstenteils durch die Flüsse dem ıgeführt werden.



Fig. 193.
Die Erde fixiert die Kaliumsalze.

auffällig diese Tatsache ist, so wichtig ist sie. chlorophyllhaltigen Landpflanzen können die Funk- r Assimilation und des Wachsens nur dann ver- wenn ihre Wurzeln aus der Erde die Lösungen Salze aufnehmen, unter denen sich **immer** Kali- e befinden müssen. Man hat dies durch die vieler Pflanzen in **Nährlösungen** ermittelt. che enthält auf 1 *l* Wasser etwa 0,5 g Salze von Zusammensetzung [1]):

---

[1]) ie Salzmenge eines Liters dieser Lösung reicht aus, um 1 kg Gartenerde ıg für Pflanzenwuchs sehr geeignet zu machen.

Kaliumchlorid KCl	121,5 mg
Kaliumphosphat K_2HPO_4	101,9 „
Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$	267,4 „
Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7H_2O$	100,2 „
Eisenchlorid $FeCl_3$	5,0 „.

Fehlt das Kalium in solcher Lösung, so verkümmern die Pflanzen, wie die durch Fig. 194 dargestellten Kulturen zeigen. Es sei darauf hingewiesen, dafs auch die andern Elemente jenes Salzgemisches von den Pflanzen nicht entbehrt werden können, und dafs man, um reiche Ernten zu erzielen, dem Acker aufser Kaliumsalzen besonders Superphosphat, Chilesalpeter und Ammoniumsulfat mitzuteilen hat, falls man ihm nicht die Zeit lassen will, die durch wiederholte Kulturen ihm entzogenen Salze auf dem Wege der natürlichen Aufschliefsung der Mineralien der Erdkrume wiederzugewinnen (Brache).



Fig. 194.
Kulturen der Bohne (Phaseolus vulgaris) in Nährlösungen.

Beim Verbrennen der Pflanzen bleiben die ihrem Körper einverleibten Salze als Asche zurück, deren Menge sich, wenn Holz verbrannt wird, auf nur 2 bis 3 % beläuft. Etwa 20 % der Aschensalze sind Kaliumsalze (Chlorid, Sulfat und besonders Karbonat). Wird daher die Holzasche mit Wasser ausgelaugt, so gehen die Kaliumsalze in Lösung. Beim Abdampfen der filtrierten Lauge scheiden sich zuerst das Sulfat und Chlorid ab, die man ausschöpft (s. Tafel der Löslichkeitskurven S. 60), und zurück bleibt das Kaliumkarbonat, welches gewöhnlich Pottasche genannt wird, da das Abdampfen in eisernen Töpfen ausgeführt wird.

Auf diese Methode der Gewinnung der Pottasche war man, so wertvoll auch ihr Ausgangsmaterial, das Holz, ist, und so sehr auch der Erdboden an Kaliumsalzen verarmte, bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts beschränkt, und in holzreichen, aber verkehrsarmen Ländern, wie Schweden, Rufsland und Canada, wird sie noch heute betrieben [1]). — Seit dem Aufblühen der Fabri-

1) Die Asche der fossilen Kohlen ist arm an Kaliumsalzen, da letztere beim Vermoderungsprozefs der Pflanzen in das Wasser übergingen.

cation des Zuckers aus den Runkelrüben war noch eine andere Quelle für Pottaschegewinnung geboten. Ist der Zucker aus dem Rübensaft abgeschieden, so hat man alle Kaliumsalze der Rüben in den Rückständen beisammen, braucht diese also nur zu verkohlen und diese Kohle wie Holzasche zu behandeln, um Pottasche zu erhalten. — Auch in der Rohwolle der Schafe, welche mit der Pflanzenkost zugleich viele Salze aufnehmen und diese grofsenteils im Schweifs wieder aussondern, sind erhebliche Mengen von Kaliumverbindungen vorhanden und werden in der Form von Pottasche durch Abdampfen der Waschwässer der Wolle gewonnen.

Das Kaliumkarbonat K_2CO_3 ist ein weifses, hygroskopisches und daher leicht lösliches Salz, dessen Lösung stark basisch reagiert (S. 143). Es schmilzt bei 1000°, ohne sich, wie es alle Karbonate aufser denen der Metalle der Alkalien tun, in Metalloxyd und Kohlendioxyd zu zersetzen. Das Kaliumkarbonat wird in grofsen Mengen zur Fabrikation anderer Kaliumverbindungen, besonders der weichen Seifen und des Glases, gebraucht. Wegen dieser ausgedehnten Verwendung genügen jene Gewinnungsmethoden der Pottasche, die ohnehin zur Verarmung des Ackerbodens beitragen, bei weitem nicht mehr den heutigen Bedürfnissen. Indessen sind in der Natur ergibigere Vorkommen für die Salze der Alkalien gefunden.

Jahraus, jahrein nämlich transportieren die Ströme Salze ins Meer, dessen Wasser seinen salzigen Geschmack dem reichen Gehalt an Natriumchlorid, seinen bitteren Geschmack dem geringeren Gehalt an Magnesium- und Kaliumchlorid verdankt. Tabelle XVI gibt die Menge der wichtigeren Salze in 100 Gewt. Meerwasser an.

Tabelle XVI.

Namen der Meere	Ostsee	Nordsee	Atl. Ocean	Mittelmeer	Totes Meer
Natriumchlorid	1,49	2.58	2,78	2.94	8,15
Magnesiumchlorid	0,17	0.29	0,28	0,32	10.08
Kaliumchlorid	—	0,07	0,14	0,05	1,02
Gesamter Salzgehalt	1,77	3,31	3,63	3,76	22,30

An den Küsten von Frankreich, Portugal, Istrien und Dalmatien werden erhebliche Mengen der Alkalisalze aus dem Meerwasser zur Sommerzeit durch die von der Sonnenwärme bewirkte Verdunstung in Anlagen, welche man „Salzgärten“ nennt, nutzbar gemacht. Man pumpt Meerwasser in 500 bis 800 ha grofse, flache Bassins und verteilt es von da aus, nachdem sich Ton und Kalksalze niedergeschlagen haben, in eine grofse Zahl flacher, mit Ton ausgeschlagener Gruben (Salzbeete). Zuerst scheidet sich hier nach den Erscheinungen der fraktionierten Krystallisation das am wenigsten lösliche Kochsalz ab, dann fällt ein Gemisch von Natriumchlorid und Magnesiumsulfat und endlich aus den Restlaugen das Doppelsalz $KMgCl_3 + 6H_2O$ aus.

Was nun hier durch Menschenfleifs erreicht wird, das führt die Natur im grofsen aus und zwar in den grofsen abflufslosen Seen, wie in dem Toten Meer (Tabelle XVI), dem Eltonsee der Kaspischen Steppe, den Seen des innern Hochasiens, dem Torrenssee in Australien, dem Utahsee in Nordamerika. Auf

der Sohle des Toten Meeres hat sich bereits ein mächtiges Lager von Steinsalz (Kochsalz) gebildet. Würde der Jordan abgeleitet, so könnte sehr bald das Salzlager, dessen oberste Schichten aus Kaliumsalzen bestehen würden, abgebaut werden. Das Rote Meer, welches 4,2 % Salze enthält und durchschnittlich über 200 m tief ist, würde nach 100 Jahren ein mächtiges Salzlager hinterlassen, falls sich das Bab-el-Mandeb schlösse.

Derartige Salzlager von gewaltigen Dimensionen haben die früheren Zeitperioden der Erde geschaffen. Eines der mächtigsten ist das von Wieliczka bei Krakau. Allen aber voran steht das sich zwischen Weser und Elbe und wahrscheinlich sogar bis nach Rufsland hinein erstreckende Steinsalzlager, welches bei Stafsfurt und Aschersleben in grofsartigstem Mafse seit dem Jahre 1860 bergmännisch ausgebeutet wird. Dieses Lager liegt unter einer mehrere hundert Meter dicken Sandsteindecke und besitzt selbst eine Mächtigkeit, die man auf 1000 m schätzt. Aber weniger diese enorme Steinsalzmasse, als besonders die (wenn auch nur 25 bis 30 m mächtige) Schicht der kaliumreichen Abraumsalze[1]), welche sonst kaum auf der Erde gefunden sind, machen das Lager so aufserordentlich wertvoll.

Dieses norddeutsche Salzlager denkt man sich in folgender Weise entstanden. Man nimmt an, dafs ein sehr tiefer, bis zu den deutschen Mittelgebirgen sich erstreckender Nordsee-Busen existierte, der durch eine niedrige, an einer engen Stelle offene Barre in der Richtung von der Porta Westfalica über Helgoland hinaus abgeschlossen war, und dafs zugleich in einer nach Tausenden von Jahren zählenden, regenlosen Zeit eine Temperatur von 40 bis 50° geherrscht hat. Das Wasser verdunstete schnell, und Steinsalz fiel zu Boden. Alljährlich aber ersetzten Sturmfluten den Wasserverlust durch frisches Meerwasser. Letzteres war reich an Gips. Dieser sank zuerst nieder und bedeckte als Anhydrit $CaSO_4$ die Salzschicht des vorangehenden Jahres. Dann erfolgte wiederum die Ausscheidung von Steinsalz in einer Schicht von 8 bis 9 cm. Dieser Wechsel kann gemäfs der Anzahl der dünnen, das Steinsalz durchsetzenden Anhydritschichten etwa 10000 Jahre gedauert haben. Alsdann hob sich die Barre. Der Meerbusen war also vom Meere abgesperrt, so dafs sein Wasser gänzlich verdunsten konnte. Hierbei gelangten auch die in demselben während jener langen Zeiträume aufgespeicherten Kalium- und Magnesiumsalze zur Abscheidung. Aber ein günstiges Ereignis konservierte uns diese Schätze, die sonst leicht von den atmosphärischen Niederschlägen fortgespült worden wären. Denn die von den Gebirgen stürzenden Wassermassen führten reichlich Ton und später Sand herbei, so dafs das Steinsalzlager samt seinen Abraumsalzen für immer geschützt blieb.

Einige Abraumsalze, namentlich der Kainit $KCl \cdot MgSO_4 + 3H_2O$, werden im rohen Zustand als Düngmittel an die Landwirtschaft abgegeben (grofse Mengen nach Nordamerika zur Baumwoll- und Tabakkultur), andere, besonders der Carnallit $KMgCl_3 + 6H_2O$ und der Sylvinit KCl, werden auf Kaliumchlorid von gröfserer oder geringerer Reinheit verarbeitet, um entweder ebenfalls als Düngmittel verwendet zu werden, oder als Rohstoff einer blühenden Industrie zu dienen, welche die Herstellung der technisch wichtigen Kaliumverbindungen zum Zweck hat. Im Jahre 1896 wurden im Stafsfurter Gebiet

625000 t Steinsalz im Werte von 2,8 Mill. M.,
1065650 t Abraumsalze im Werte von 33,0 Mill. M.

---

1) so benannt, weil man anfangs den Kaliumgehalt dieser bitter schmeckenden Schicht nicht erkannte und sie daher als nutzlos beiseite räumte.

gefördert. Letztere Salze ergaben 158 000 t Kaliumchlorid, von denen 44 410 t im Deutschen Reich chemisch verarbeitet wurden.

Aus dem etwa 55 % des Salzes $KMgCl_3 + 6H_2O$ enthaltenden Roh-carnallit wird durch Behandlung mit einer siedenden Lauge von Natrium- und Magnesiumchlorid Kaliumchlorid gewonnen. Zurückbleibt ein Schlamm, der im wesentlichen Kieserit $MgSO_4 + H_2O$ ist. Dagegen geht das Kalium-Magnesiumchlorid in Lösung. Aus letzterer scheidet sich beim Abkühlen zuerst Kaliumchlorid, dann reiner Carnallit ab, aus welchem ein reineres Kaliumchlorid abgespalten wird.

Von jenen 44 410 t Kaliumchlorid, welche an sich von geringer Bedeutung sind, werden etwa 20 % zur Gewinnung von Kalisalpeter verbraucht, das übrige wird nach dem später zu besprechenden Leblancschen Verfahren in Kaliumkarbonat übergeführt.

Fig. 195.
Kalisalpeter.

Natürlicher Kalisalpeter wird zwar noch immer aus Vorderindien nach Europa exportiert (S. 108), aber er deckt den Bedarf bei weitem nicht. Obgleich der Konsum des schwarzen Schiefspulvers, dessen einer Bestandteil er ist, seit der Einführung des rauchschwachen Schiefspulvers nachgelassen hat, so werden doch noch immer für artilleristische Zwecke, sowie für die Sprengtechnik, Feuerwerkerei und Jagd bedeutende Mengen fabriziert (s. Sprengstoffe). Der hierzu erforderliche Kalisalpeter wird aus Chilesalpeter, welcher als solcher wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften zur Schwarzpulver-bereitung ungeeignet ist, durch Konversion mit Kaliumchlorid erhalten (Konversionssalpeter). Diese Methode beruht darauf, dafs von den vier Salzen, welche nach der Gleichung:

$$Na^{\cdot}NO_3{}' + K^{\cdot}Cl' = NaCl + K^{\cdot}NO_3{}'$$

in Frage kommen, das Natriumchlorid in der Hitze am wenigsten löslich ist (S. 60) und sich daher beim Ein-kochen zuerst ausscheidet, wie folgender Versuch dartut. Zu 100 g siedenden Wassers bringe man 35 g Natrium-nitrat und 30 g Kaliumchlorid und setze das Sieden fort. Nach einigen Minuten fällt fast alles Natriumchlorid nieder. Giefst man die geklärte, noch heifse Lauge in ein andres Gefäfs, so krystallisiert beim Erkalten Kalisal-peter aus, der sich von dem Natronsalpeter sehr deutlich durch die Krystallform (Fig. 195 und 196), nach welcher beide auch Säulen- bezw. Würfelsalpeter genannt werden, unterscheiden läfst. In der Fabrik werden die Kalisalpeterkrystalle pulverisiert, und das Pulver wird mit möglichst wenig heifsem Wasser behandelt, damit das noch vorhandene Natrium-chlorid, von welchem kleine Mengen das Schiefspulver verschlechtern, zurück-bleibt; die Kalisalpeterlösung wird dann während des Abkühlens beständig umgerührt, damit das Salz als Salpetermehl, und nicht etwa in gröfseren Krystallen, deren Hohlräume Mutterlauge nebst ihren Verunreinigungen ein-schliefsen würden, erhalten wird.

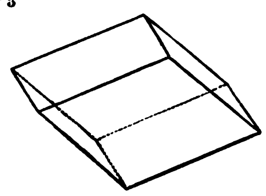


Fig. 196.
Natronsalpeter.

Das Kaliumnitrat schmilzt bei 339°. In höherer Temperatur spaltet es Sauerstoff ab, weshalb oxydierbare Körper, wie Kohle und Schwefel, beim Erhitzen mit Salpeter verpuffen (s. Schiefspulver).

Aus der Pottasche erhält man von alters her die Kalilauge, d. i. die Lösung der Kaliumbase KOH, indem man die Pottaschelösung (1 g K_2CO_3 : 12 g H_2O) mit solchen Mengen gelöschten Kalks $Ca(OH)_2$ kocht, dafs alle Kohlensäure als Calciumkarbonat niedergeschlagen wird:

$$K_2^{\cdot\cdot}CO_3'' + Ca^{\cdot\cdot}(OH)_2'' = 2\,K^{\cdot}(OH)' + CaCO_3.$$

Nach dem Einkochen der abgeheberten Lauge ergibt sich das Kaliumhydroxyd als eine sirupdicke Masse, die beim Erkalten erstarrt und für Laboratoriumszwecke in zylindrische Formen zu Stangen gegossen wird. Es ist eine weifse, spröde Substanz, welche sich, wie die Schwefelsäure, in Wasser unter Wärmeentbindung leicht löst. Sie zieht begierig Wasserdampf und Kohlendioxyd an, von welcher Eigenschaft in der Chemie oft Anwendung gemacht wird. Wegen ihrer starken Basizität ist sie zur Neutralisation der meisten Säuren, also zur Darstellung der Salze derselben, die fast alle in Wasser löslich sind, geeignet. Eine ihrer wichtigsten Verwendungen ist die zur Bereitung der weichen und flüssigen Seifen (S. 171). Organische Stoffe, wie Papier, ferner Haare und Haut, werden von ihr zu einer schleimigen Masse zerstört, „geätzt“, weshalb sie auch chirurgischen Zwecken dient.

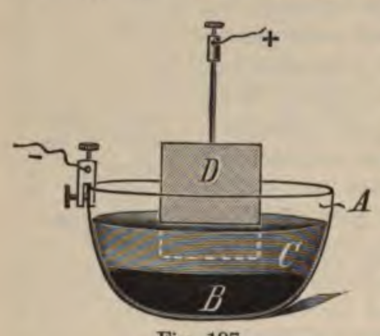


Fig. 197.
Elektrolyse des Kaliumhydroxyds.

Hat sich auch die technische Gewinnung der Alkalikarbonate aus den mineralischen Chloriden nach dem Leblancschen Verfahren viele Jahrzehnte bewährt, so suchte man unablässig nach noch rationelleren Methoden, d. h. solchen, welche mit einfacheren Anlagen und geringerem Energieaufwand arbeiten. Seit zehn Jahren hat man den elektrischen Strom in der Alkaliindustrie mit grofsem Erfolg verwendet. Zum Verständnis seiner Wirkungsweise werden folgende Versuche geeignet sein. Die Platinschale A (Fig. 197), auf deren Boden sich das Quecksilber B befindet, diene als Kathode, das Platinblech D als Anode, und als Elektrolyt die sehr konzentrierte Kaliumhydroxydlösung C. Während an D Sauerstoff entbunden wird, bildet sich infolge der Entladung der Kaliumionen im Quecksilber ein Amalgam, dessen Kaliumgehalt sich durch die Wasserstoffentwicklung dartut, sobald es in einem Becherglas mit Wasser übergossen wird:

$$2\,K + 2\,H_2O = 2\,K^{\cdot}(OH)' + H_2.$$

Unterwirft man ferner der Elektrolyse in dem mit den Platinelektroden k und a ausgestatteten Apparat Fig. 198 eine Kaliumsulfatlösung, so erzeugt der galvanische Strom für je vier nach der Kathode k wandernde Kaliumionen $K^{\cdot}$ je vier $(OH)'$ aus je 4 Wassermolekeln, deren vier noch übrige Wasserstoffatome in Gestalt zweier Wasserstoffmolekeln im Schenkel H_1 auf

steigen. An der Anode a werden für je zwei dorthin wandernde $(SO_4)''$ je vier H˙ aus je vier Wassermolekeln gebildet, deren 4(OH) unter Entbindung von zwei Sauerstoffatomen zwei Wassermolekeln zurückbilden; also:

$$- \begin{Bmatrix} K_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' \\ K_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' \end{Bmatrix} +$$

$$4\,K^{\cdot} + 4\,H_2O = 4\,K^{\cdot}(OH)' + 2\,H_2 \qquad 2\,(SO_4)'' + 4\,H_2O = 2\,H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2\,H_2O + O_2$$

In den Schenkeln H_1 und H_2 sammeln sich demnach 2 Volumen Wasserstoff bezw. 1 Volumen Sauerstoff an, und außerdem enthalten sie freie Base bezw. freie Säure, welche sich an den Lackmusreaktionen zu erkennen geben, wenn man die Inhalte der Schenkel durch die Quetschhähne h_1 und h_2 gesondert abfließen läßt.

Auf diesen Versuchen basieren zwei im großen ausgeführte Methoden der Elektrolyse der Kalium- wie der Natriumsalzlösungen. Die eine arbeitet mit einer Quecksilber- und einer Kohleelektrode, die andre mit zwei Kohleelektroden, bedarf aber noch eines Diaphragmas, welches den Kathoden- und Anodenraum sondert. Als Produkte ergeben sich die Kalium- oder Natriumbase, ferner Wasserstoff und Sauerstoff, die auf 120 Atm. komprimiert werden, oder endlich Chlor, welches verflüssigt oder an die Kalkbase gebunden und auf Chlorkalk verarbeitet wird. Ein in großen Mengen von der Feuerwerkerei und Zündwarenfabrikation gebrauchtes Produkt der Elektrolyse der Kaliumchloridlösung ist das **Kaliumchlorat** $KClO_3$ (S. 82). Dasselbe wird jetzt gewonnen, indem man in einer elektrolytischen Zelle mehrere Kathoden und Anoden in abwechselnder Reihenfolge anordnet, so daß Kaliumhydroxyd und Chlor im Entstehungsmoment direkt aufeinander einwirken können:

$$6\,K^{\cdot}(OH)' + 3\,Cl_2^{\cdot} = K^{\cdot}(ClO_3)' + 5\,K^{\cdot}Cl' + 3\,H_2O.$$

Fig. 198.
Elektrolyse der Kaliumsulfatlösung.

Wird bei der Elektrolyse der Alkalichloride das Wasser gänzlich vermieden, d. h., werden sie im geschmolzenen Zustand elektrolysiert, so gewinnt man außer Chlor die **Metalle der Alkalien selbst**.

Fig. 199 demonstriert ein hierzu geeignetes Verfahren. In dem Gefäß A, in welchem durch eine außen befindliche Feuerung die Chloride eingeschmolzen werden, ist an dem eisernen Zylinder C die glockenförmige, doppelwandige Zelle B aus feuerfestem Material befestigt. Sie soll verhindern, daß sich die Metalle nach ihrer Abscheidung wieder mit Chlor verbinden. D ist die in den Schmelzfluß eintauchende Eisenkathode. Das von ihr aufsteigende Alkalimetall fließt durch die Röhre E in die Glocke G und sammelt sich unter dem Petroleum des Gefäßes H an. Die Kohleelektroden FF sind in dem Deckel des Schmelzgefäßes A befestigt, so daß das an ihnen gebundene Chlor nur durch J entweichen kann. Durch die verschließbare Öffnung K wird Salz nach Bedarf zugeführt.

Das metallische Kalium kommt in Form von Kugeln in den Handel. Es hat das spezifische Gewicht 0,865, ist bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, schmilzt schon bei 62,5° und siedet unter Bildung eines grünen Dampfes bei 670°. Seine außerordentliche Neigung, sich zu oxydieren, welche es unter anderem in seinem Verhalten gegen Wasser (S. 3) und Kohlendioxyd (S. 173) beweist, macht es notwendig, daſs es in dem sauerstofffreien Petroleum aufbewahrt wird. Außer zu Versuchszwecken hat es eine Anwendung noch nicht gefunden.

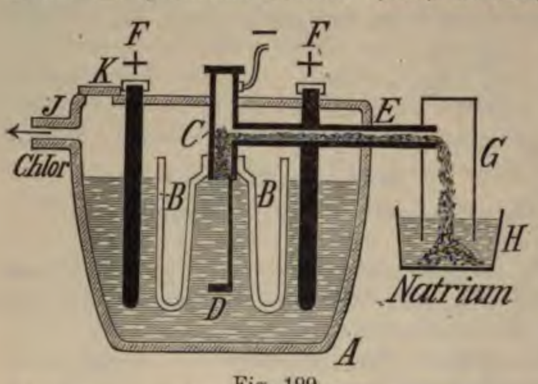


Fig. 199.
Gewinnung des Natriums auf elektrischem Wege.

§ 62.
Das Natrium, Na = 23,05.

Das metallische Natrium ist weiſs und glänzend wie Silber, bei gewöhnlicher Temperatur weich und knetbar, schmilzt bei 97° und siedet bei 740°. Sein spezifisches Gewicht ist 0,97. In der Zusammensetzung seiner Verbindungen und ihrer Wirkungsweise ist das Natrium dem Kalium so ähnlich, daſs sich die Verbindungen beider vielfach durcheinander ersetzen lassen. Nur ist die Reaktionsfähigkeit des Natriums etwas geringer, was schon daraus hervorgeht, daſs es sich trocken in verschlossenen Büchsen verwahren läſst, und daſs durch die Wärmeentwicklung bei der Einwirkung auf Wasser, falls kleine Mengen Natrium zum Versuch benutzt werden, die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs nicht erreicht wird. Von seinem sehr hohen Reduktionsvermögen wird in der Chemie vielfach Gebrauch gemacht. Für chemische Zwecke stellt man ferner aus metallischem Natrium durch Behandlung mit Wasser reines Natriumhydroxyd NaOH dar. Indem man über das auf 300° erhitzte Metall trockne Luft leitet, führt man es in das weiſse, pulverige Natriumsuperoxyd Na_2O_2 über, welches unter der Einwirkung sehr verdünnter, kalter Schwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd liefert und hierbei kräftiger bleichend wirkt als dieses selbst:

$$Na_2O_2 + H_2{}''(SO_4)'' = Na_2{}''(SO_4)'' + H_2O_2.$$

Auch zur Gewinnung der Alkalicyanide, die bei der Goldextraktion von groſser Bedeutung sind, wird gegenwärtig Natrium verwendet.

Das Natriumchlorid NaCl, Kochsalz genannt, ist die am meisten verbreitete, in den Steinsalzlagern in fester Form aufgespeicherte Natriumverbindung. Sie ist zugleich die wichtigste Verbindung des Natriums; denn einerseits ist das Kochsalz ein notwendiger Bestandteil der Nahrungsmittel für Menschen und Tiere (ein Mensch genieſst jährlich gegen 8 kg Kochsalz) und das allgemeinste Konservierungsmittel für Fleisch, anderseits ist es für die

e Industrie das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der Natrium- und
indungen.

t immer ist das bergmännisch gewonnene Steinsalz wegen der Bei-
en von Ton und Gips rein genug, um zu jenen Zwecken dienen zu
Es wird daher in den Salinen gereinigt. Zunächst wird im Salz-
selbst eine möglichst gesättigte Salzlauge mittels eines einem Segner-
asserrad ähnlichen und durch Tageswässer gespeisten Spritzapparats
t (Aussolglocken, Schönebeck). Oder man benutzt, wie es seit
erten üblich ist (Lüneburg, seit dem Jahre 906), die über Steinsalz-
ch bildenden und durch Pumpen in Bohrlöchern geförderten natür-
olen. Falls letztere noch zu arm an Salz sind, werden sie zuweilen
Hilfe der Luft und der Sonnenwärme auf einen höheren Grad der
ation gebracht, d. h.
t. Die Fig. 200 stellt
ierwerk dar, ein bis
ges, etwa 10 m hohes,
zur herrschenden
tung erbautes Holz-
welches mit Dornen-
sgefüllt ist (A). Aus
älter B tropft durch
ehrungen C die rohe
r die Dornenwand,
hierbei nicht allein
sondern auch Gips,
als Dornstein auf
ig abscheidet, und sam-
in dem Behälter D.
mit einem Gradier-
erden vielfach von
ken Personen aufge-
lche von der an Salz-
chen Luft Heilung er-



Fig. 200.
Gradierwerk.

Die siedewürdig gemachte Sole wird in den flachen Pfannen der
r eingedampft, bis das Kochsalz, welches sich in der Hitze nicht viel
t als in gewöhnlicher Temperatur, zu Boden fällt. Das Salz wird dann
Lauge, die fast nur noch das meist nicht weiter ausgenutzte Mag-
lorid enthält, herausgeschaufelt und getrocknet.

Jahre 1896 wurden in den deutschen Salinen 536 000 t Siedesalz
. Die Tonne kostete 27 M. Das für Speisezwecke bestimmte Salz
eim Verlassen der Saline mit 120 M pro t versteuert. Das Salzamt
eck hatte in jenem Jahr nicht weniger als 8 Mill. M. an Steuern zu
n. Die steuerfreien Salzmassen werden denaturiert, und zwar das
mit Eisenoxyd und Wermut, das Industriesalz mit Schwefelsäure.

Siedesalz bildet kleine Würfel. Diese enthalten etwas Mutterlauge
ch eingeschlossen, verlieren dieselbe aber unter knisterndem Geräusch

(Dekrepitieren) beim Erhitzen, wobei sie zu einem feinen Mehl zerfallen. 100 g Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 36 g Kochsalz, in der Siedehitze nur wenig mehr (S. 60). Bei 815 ° schmilzt es, und bei Weifsglut verdampft es.

Die **Sodaindustrie.** Die Soda findet sich in kleinen Mengen in den alkalischen Mineralquellen, z. B. in Karlsbad, Franzensbad, Ems und Vichy, welche wegen ihrer medizinischen Bedeutung berühmt sind. Gröfsere Sodamengen enthalten die salzreichen Kraterseen des amerikanischen, zwischen dem Felsengebirge und der Sierra Nevada gelegenen Hochlands, namentlich der Owensee; man ist dort im Begriff, diese Vorräte an Soda durch Eindampfen des Wassers auszubeuten.

Der Sodareichtum der abflufslosen Binnenseen in der Umgebung des alten Memphis in Oberägypten lieferte bereits den Ägyptern das Rohmaterial zur Fabrikation des Glases und der zu Reinigungszwecken verwendeten Natronlauge. Diese Natronseen waren während der ganzen Zeit des Altertums für die Länder des Mittelmeers die einzige Quelle der Soda, welche man im Gegensatz zu dem aus Holzasche gewonnenen pflanzlichen Alkali als mineralisches Alkali bezeichnete. Dazu kam später die 3 bis 25 % Soda enthaltende, durch Veraschung der Strandpflanzen im nördlichen Spanien erhaltene Barilla.[1]) Auf die ägyptische und spanische Soda sowie auf die Pottasche, zu deren Darstellung die Wälder stark in Anspruch genommen wurden, waren die Völker Europas bis zum Anfang des 19. Jahrhunderts angewiesen, um Seife, Glas und Schiefspulver zu gewinnen, und da 1 t Barilla mit 1000 M. bezahlt werden mufste, so begreift man den hohen Preis, den damals ein Stück Seife, eine Fensterscheibe oder ein Trinkglas kostete. Infolge des in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts durch die Baumwollwäschereien gesteigerten Verbrauchs an Alkalikarbonaten setzte die Pariser Akademie einen Preis aus für die Umwandlung des in gröfseren Mengen verfügbaren Kochsalzes in Soda. (Das natürliche Kaliumchlorid, aus welchem man hätte Pottasche bereiten können, war noch nicht bekannt.) Der Franzose Leblanc löste die Aufgabe. Sein Verfahren, welches im Jahre 1791 bekannt wurde, war so vollständig durchgearbeitet, dafs es bis auf den heutigen Tag besteht. Es hat nicht allein eine Verbilligung der für den Haushalt so notwendigen chemischen Produkte herbeigeführt und auf diese Weise das Wohl der Menschheit gefördert, sondern es hat auch den Grund gelegt für die chemische Grofsindustrie und der vielen sich hieran anschliefsenden Industriezweige. Leblanc selbst konnte in der stürmischen Zeit der Revolution die Erfolge seiner Erfindung nicht mehr erleben. Erst einige Jahrzehnte später brachte man sein Verfahren in England, wo noch jetzt die meiste Soda fabriziert wird, zur Blüte. Die erste, nach Leblanc arbeitende Sodafabrik des Kontinents wurde 1840 in Schönebeck von Hermann in Betrieb gesetzt.

Die Leblancsche Methode geht vom Kochsalz aus. Dasselbe wird zunächst durch Schwefelsäure, deren Herstellung nach dem Bleikammerverfahren (S. 129) in einem besonderen Teile der Fabrik selbst betrieben wird, in Natriumsulfat übergeführt. Hierbei wird gleichzeitig durch Kondensation des Chlorwasserstoffs

---

1) Später noch veraschte man an den Küsten Frankreichs, Schottlands und Norwegens auch Tange, welche das Meer auswirft, und nannte die so erhaltene Asche Varec oder Kelp.

alzsäure gewonnen, welche gröfstenteils in einem andern Gebäude der k zur Herstellung von Chlorkalk verbraucht wird (S. 75 und 81). den Leblanc-Prozefs wird das Natriumsulfat mit zerkleinertem Kalkstein O_3) und Steinkohlenklein gemischt und im Flammofen Fig. 201 auf



Fig. 201.
Sodaschmelzofen.

oda verschmolzen. Das Gemisch wird durch die Arbeitstür e in die lung D der Ofensohle gebracht, um hier vorgewärmt zu werden, und wird in den Schmelzraum C befördert, wo es bei 700 bis 900° unter wieder- n Umrühren mittels eiserner Stangen durch die von der Feuerung A über 'euerbrücke B streichenden Flammen geschmolzen wird. Von C aus gehen 'lammengase über D und hierauf durch den Fuchs F in die Esse G. Die ischen Vorgänge lassen sich durch folgende Gleichungen erläutern:

$$Na_2SO_4 + 2C = Na_2S + 2CO_2,$$
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

feurig flüssige Masse der Rohsodaschmelze wird im geeigneten Moment die Arbeitstür in eiserne Karren abgezogen, in denen sie zu einer gelb- n, lavaartigen Masse, Sodabrot genannt, erstarrt. Letztres wird mit er von 30 bis 40° systematisch ausgelaugt, wobei grosse Massen, die aus dem unlöslichen Calciumsulfid bestehen, als Rückstand zurückbleiben. Eindampfen der Sodalauge scheidet sich das Karbonat $Na_2CO_3 + H_2O$ welches ausgeschöpft und in besonderen Öfen in das rfreie Salz Na_2CO_3 übergeführt (calciniert) wird. Dieses ıkt wird, falls man reinere Soda verlangt, raffiniert, in- man dasselbe in Krystallsoda $Na_2CO_3 + 10H_2O$ ver- elt. Die meist gut ausgebildeten Sodakrystalle sind an ihrer (Fig. 202) leicht zu erkennen. Sie werden in den Haus- ıgen wegen der höheren Löslichkeit (100 g Wasser lösen bei hnlicher Temperatur etwa 20 g Krystallsoda) dem wasser- Salz vorgezogen. Dagegen wird für industrielle Zwecke die tallsoda, welche ohnehin durch den sich auf 63 % belaufen- Gehalt an Krystallwasser den Transport verteuert, calci- Eine andere Form, in welcher das Salz die Fabrik st, ist die des Bikarbonats $NaHCO_3$, welches unter Bezeichnung Bullrichs Salz (S. 8) gegen Magenbeschwerden und als pulver (S. 107) angewendet wird.

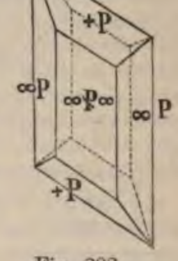


Fig. 202.
Sodakrystall.

Der Schwefel, welcher in der Sodafabrik erst in Schwefelsäure ver- lt werden mufs und in dieser Gestalt vor allem bei der Sulfatbildung

beteiligt ist, findet sich bei der letzten Phase der Sodaprozesse in den Laugerückständen. Entweder wird er aus diesen durch besondere Vorkehrungen als solcher wiedergewonnen, oder die Rückstände werden auf Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ (S. 134) zu gute gemacht.

Ein grofser Teil des Natriumsulfats, wie es aus dem Sulfatofen kommt, geht direkt in solche Glasfabriken, in denen gröbere Glaswaren fabriziert werden. Ein kleinerer Teil wird in die krystallisierte Form $Na_2SO_4 + 10H_2O$ gebracht, in welcher es unter dem Namen Glaubersalz (Glauber, ein im 17. Jahrhundert lebender Arzt) als Abführmittel dient. Das gleichfalls für medizinische Zwecke verwendete Karlsbader Salz ist ein bestimmtes Gemisch von Glaubersalz, Soda und Kochsalz.

Eine Leblanc-Sodafabrik ist ein umfangreicher Komplex von Gebäuden, in denen aus den Naturprodukten der Schwefelerze, des Kochsalzes, des Kalksteins und der Kohlen eine grofse Reihe wertvoller chemischer Produkte hergestellt wird. Ist sie auch heute noch vielfach in Betrieb, so sind doch ihre Tage gezählt, denn das Ammoniak-Sodaverfahren von Solvay, welches seit 1860 aufgekommen ist, drängt den Leblanc-Prozefs immer mehr zurück. Das Solvay-Verfahren hat es nur mit wäfsrigen Lösungen, also mit Ionenreaktionen, zu tun. Es besteht darin, dafs eine konzentrierte Kochsalzlösung unter Druck und Abkühlung zunächst mit Ammoniakgas und hierauf mit Kohlendioxyd behandelt wird. Die Vorgänge sind:

$$NH_3 + H_2O + CO_2 = (NH_4)^{\cdot}(HCO_3)' \text{ und}$$
$$(NH_4)^{\cdot}(HCO_3)' + Na^{\cdot}Cl' = Na(HCO_3) + (NH_4)^{\cdot}Cl'.$$

Von den vier in der letzten Gleichung genannten Salzen ist aber das Natriumbikarbonat $Na(HCO_3)$ am wenigsten löslich, scheidet sich also aus.

Die Entstehung desselben, sowie das Solvay-Verfahren überhaupt, veranschaulicht folgender Versuch (Fig. 203). Das in C aus Marmor und Salzsäure entwickelte und in D gewaschene Kohlendioxyd wird durch die im Tubus B befestigte Röhre, deren unteres Ende mit mehreren Öffnungen versehen ist, in den Turm A geleitet. Der letztere ist mit einer gesättigten Lösung von reinem Natriumchlorid gefüllt und mit vier, aus Eisendrahtgewebe bestehenden Querböden a_1, a_2, a_3 und a_4, welche durch Glasröhrenabschnitte gehalten werden, ausgestattet. Durch F wird das aus einer konzentrierten Ammoniaklösung in E ausgetriebene Ammoniak eingeführt. Die infolge der stürmischen Gasblasenbildung aus A emporgeschleuderten Flüssigkeitsteile können durch das Rohr G in das Gefäfs H entweichen. Auf den Querböden setzen sich nach etwa einer Stunde die dichten, weifsen Massen des Natriumbikarbonats ab. Der Versuch wird etwas beschleunigt, wenn man die in A zu bringende Kochsalzlösung zuvor dadurch mit Ammoniak sättigt, dafs man mit je 230 ccm der Salzlösung 95 ccm konzentrierte Ammoniaklösung vermischt.

Das im Solvay-Verfahren erhaltene Natriumbikarbonat ist als solches nicht verwendbar, weil ihm der Ammoniakgeruch nicht vollständig genommen werden kann. Daher wird es durch Calcinieren in wasserfreies Natriumkarbonat verwandelt, aus welchem sowohl Krystallsoda als auch Natriumbikarbonat dargestellt wird. Das Solvay-Verfahren ist ebenso einfach wie ökonomisch, da das Ammoniak aus der restierenden Salmiaklauge durch Erhitzen mit gebranntem Kalk immer wieder in den Betrieb zurückgeführt, und das erforderliche Kohlendioxyd durch die Calcinier- und Kalkbrennöfen zur Verfügung gestellt wird. Freilich hat es gegenüber dem Leblancschen Verfahren die Nachteile, dafs das

or des Natriumchlorids in Form der wenig verwendbaren Calciumchloridlauge loren geht, und daſs es wegen der leichten Löslichkeit des Kaliumbikarbonats

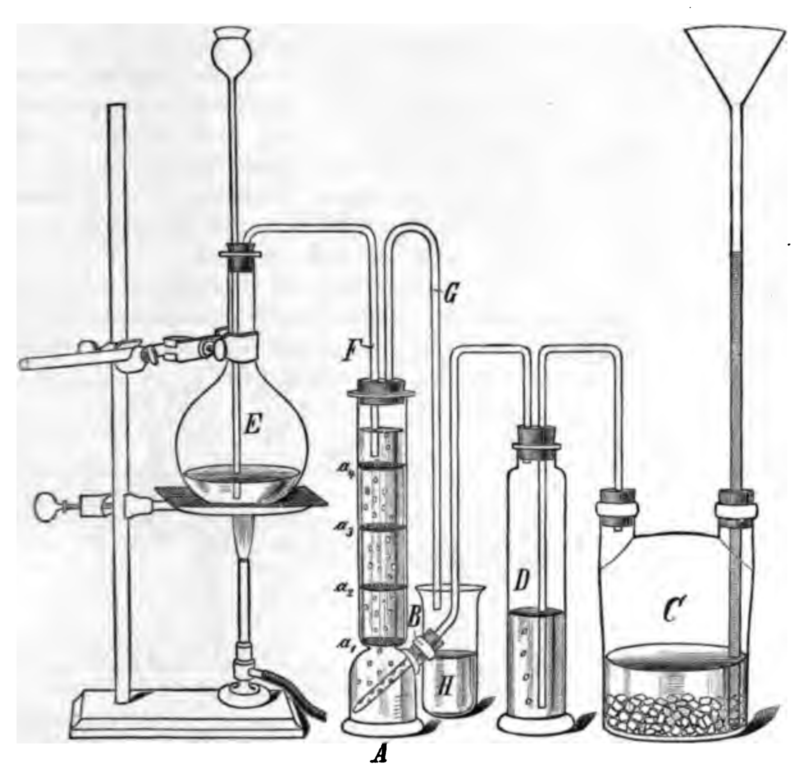


Fig. 203.
Ammoniak-Sodaverfahren.

ır Pottaschefabrikation nicht verwendbar ist. Beiden Verfahren sind zwar ı ökonomischer Hinsicht die elektrolytischen Methoden (S. 227) überlegen, aber ı ist abzuwarten, welchen praktischen Erfolg diese haben werden.

Tabelle XVII.

Weltproduktion der Soda 1894.

Länder	nach Leblanc t	nach Solvay t	Summe t	Prozent der Weltproduktion
England	340 000	181 000	521 000	42.0
Deutsches Reich	40 000	210 000	250 000	20,0
Frankreich	20 000	150 000	170 000	14.0
Union	20 000	80 000	100 000	8,0
Östreich-Ungarn	20 000	75 000	95 000	7,7
Ruſsland	10 000	50 000	60 000	4,8
Belgien	6 000	30 000	36 000	3,0
esamte Jahresproduktion	456 000	776 000	1 232 000	99,5

Die Weltproduktion der Soda im Jahre 1894 hatte einen Wert von 100 Mill. M.

Welch aufserordentlich ausgedehnte Verwendung die Soda sowohl im Haushalt wie in sehr vielen Industriezweigen findet, zeigt ein Blick auf die beistehende Tafel, die einem von der Firma Solvay & Co im Industriepalast der Pariser Ausstellung vom Jahre 1900 ausgeführten Wandgemälde nachgebildet ist.

Von den Produkten, welche sich direkt von der Soda ableiten, sei hier nur das Natriumhydroxyd NaOH hervorgehoben. Dasselbe wird, wie das Kaliumhydroxyd, mittels der Kalkbase gewonnen. In roher, fester Form ist es unter dem Namen Seifenstein bekannt, weil es in der Seifenindustrie seine wichtigste Verwendung findet. Ferner sei erwähnt, dafs man es zur Fabrikation der in der Papierindustrie weiter verarbeiteten, aus Stroh bereiteten Cellulose gebraucht (S. 126), und dafs man auf chemischem Wege aus einem auf Weifsglut zu erhitzenden Gemisch aus Natriumhydroxyd und Kohle nach der Gleichung:

$$2\,NaOH + 2\,C = 2\,Na + H_2 + 2\,CO$$

metallisches Natrium in einigen Fabriken herstellt.

Drei dem Kalium und Natrium sehr ähnliche Metalle sind das Lithium Li = 7,03, das Rubidium Rb = 85,4 und das Cäsium Cs = 133,0. Kleine Mengen ihrer Salze finden sich in einigen Solquellen. Der Lithiumgehalt der Quellen von Kreuznach und Baden-Baden soll gegen Gicht und Blasenleiden gute Dienste tun. Rubidiumsalze werden neuerdings aus dem Ascherslebener Carnallit gewonnen.

Aufgaben:

164. Welches sind die Koeffizienten der Gleichung $x\,K + y\,CO_2 = z\,K_2CO_3 + u\,C$?

165. Wieviel kg krystallisierte Soda erhält man aus 1 t Kochsalz, wenn 12% des letzteren verloren gehen, und wieviel kg Krystallwasser enthält die Soda?

166. Wieviel Prozent Kaliumkarbonat enthält eine rohe Pottasche, wenn 2,5 g der letzteren 25 ccm Normalsalzsäure zur Neutralisation erfordern?

167. Wieviel g Natriumsulfat Na_2SO_4 enthält eine Glaubersalzlösung, wenn 25 ccm einer Zehntelnormal-Baryumchloridlösung zur Fällung der Schwefelsäure verbraucht werden?

168. Ein Gemisch der trocknen Sulfate des Kaliums und Natriums wog 25,035 g. Die wäfsrige Lösung ergab 34,368 g Baryumsulfat. Wieviel von jedem Salz enthielt das Gemisch?

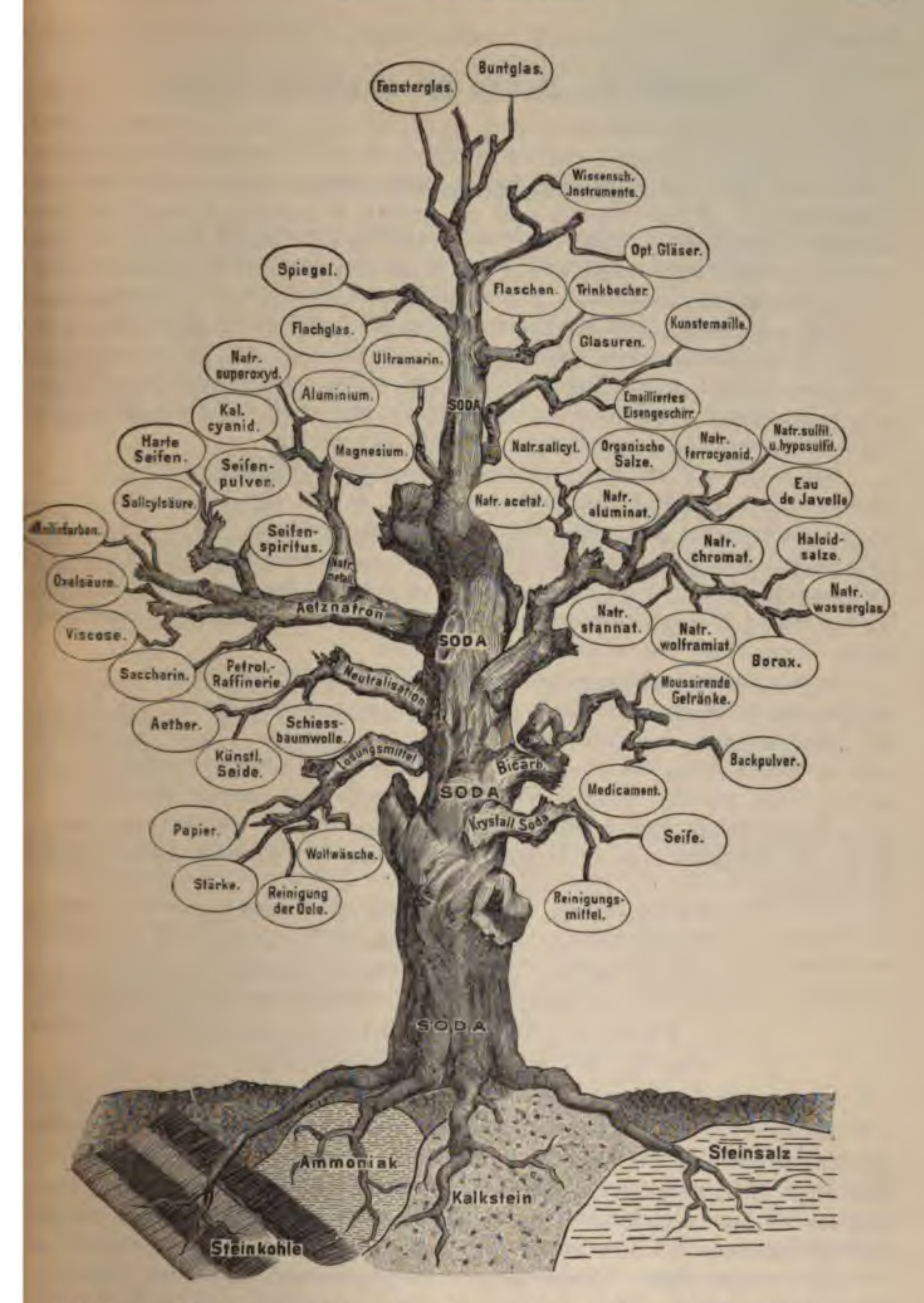
169. Eine Lösung von Soda und Pottasche hinterläfst beim Eindampfen und Glühen einen Rückstand von 15,750 g. Nach dem Übergiefsen mit Schwefelsäure, Abdampfen und Glühen der Sulfate hinterbleiben 20,132 g. Wieviel von jedem Karbonat war in der Lösung?

170. 15 g einer Natrium- und Kaliumhydroxyd enthaltenden Lauge ergaben beim Eindampfen einen Rückstand von 2 g. Bei der Neutralisation wurden 45 ccm Normalsäure verbraucht. Wieviel Prozent beider Hydroxyde befanden sich in der Lauge?

171. 5 g eines Gemenges aus Kalium- und Natriumchlorid ergaben 6 g der trocknen Sulfate. In welchem Verhältnis stehen die Chloride im Gemenge?

172. 5 g Natrium wirken auf 200 g Wasser ein. Um wieviel Grad nimmt die Temperatur des letzteren zu, wenn die Bildungswärme des Wassers + 68400 cal, die des Natriumhydroxyds + 101900 cal, und die Lösungswärme des letzteren + 9900 cal beträgt, und die spezifische Wärme der Lösung = 1 gesetzt wird?

173. Zu 1 *l* Wasser von 10° setzt man 25 g Kalisalpeter. Auf welche Temperatur kühlt sich das Wasser ab, wenn die Lösungswärme des Kalisalpeters — 8500 cal beträgt, und die spezifische Wärme der Lösung = 1 gesetzt wird?



Die Solvay-Soda in der Jndustrie·

II. Gruppe der Metalle der alkalischen Erden.

§ 63.

Das Calcium, Ca = 40,0.

Das Chlorid des Calciums entsteht in gelöster Form als ein bisher w verwendeter Abfallstoff bei verschiedenen Vorgängen der chemischen Technol z. B. beim Solvay-Verfahren. Das krystallisierte Salz hat die Formel C + $6 H_2O$. Es verliert sein Krystallwasser bei 200° und bildet dann eine w poröse Masse, welche stark hygroskopisch ist und daher als Trockenmittel viele Gase benutzt wird. Bei 806° schmilzt es zu einer wasserklaren Flü keit. Aus dieser wurde erst im Jahre 1855, und zwar durch die Elektro das Calciummetall in reinerem Zustand dargestellt.

Das Calcium ist ein silberweifses Metall vom spezifischen Gewicht 1 Es ist so hart wie Kalkspat und so dehnbar, dafs es sich zu Platten w und zu Draht ziehen läfst. Sein Schmelzpunkt liegt erst bei 760°. An troc Luft ist es beständig. Bei 300° verbrennt es im Sauerstoffstrom zu wei Calciumoxyd CaO. Vom Wasser wird es erst in der Siedhitze angegri Diesen seinen Eigenschaften nach ist es dem Magnesium ähnlich. Eine p tische Verwendung hat es noch nicht gefunden.

In den wäfsrigen Lösungen seiner Verbindungen sind die Ionen des Calc farblos und zweiwertig. Indessen sind im Gegensatz zu den Salzen der Alk die meisten Salze des Calciums in Wasser unlöslich. Daher scheiden sich als Niederschläge aus, wenn zu den Lösungen der Calciumsalze die Lösu solcher Salze zugefügt werden, welche die betreffenden Anionen enthalten, diese Niederschläge sind weifs, falls die Anionen, wie die Calciumionen, fa sind. So entstehen die wichtigeren unlöslichen Calciumsalze nach folge Gleichungen:

$$Ca^{\cdot\cdot}Cl_2'' + Na_2^{\cdot\cdot}(SiO_3)'' = 2 Na^{\cdot}Cl' + Ca SiO_3,$$
$$Ca^{\cdot\cdot}Cl_2'' + Na_2^{\cdot\cdot}(CO_3)'' = 2 Na^{\cdot}Cl' + CaCO_3,$$
$$Ca^{\cdot\cdot}Cl_2'' + Na_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = 2 Na^{\cdot}Cl' + CaSO_4,$$
$$3 Ca^{\cdot\cdot}Cl_2'' + 2 Na_2^{\cdot\cdot}(HPO_4)'' + 2 NH_4^{\cdot}(OH)' = 4 Na^{\cdot}Cl' + 2 NH_4^{\cdot}Cl' + 2 H_2O + Ca_3(PO_4)_2,$$
$$Ca^{\cdot\cdot}Cl_2'' + 2 Na^{\cdot}Fl' = 2 Na^{\cdot}Cl' + CaFl_2,$$
$$Ca^{\cdot\cdot}Cl_2'' + Na_2^{\cdot\cdot}(B_4O_7)'' = 2 Na^{\cdot}Cl' + CaB_4O_7.$$

Durch diese Reaktionen sind zugleich die wichtigsten Verbindungen gestellt, in welchen das Calcium in der Natur vorkommt, und diese Vorkom sind nicht allein mannigfach, sondern auch ihrer gesamten Menge nach so g dafs nächst dem Aluminium und dem Eisen das Calcium am meisten am bau der Erdrinde beteiligt ist.

Die verschiedenen Calciumsilikate bilden einen wesentlichen Bestan aller Silikatgesteine.

Das **Calciumkarbonat** tritt in verschiedenen Varietäten auf, welc nach ihren physikalischen Eigenschaften verschiedenen Zwecken dienen. K

urchsichtige, in Rhomboeder gut spaltbare Massen bildet der besonders auf land gefundene **Doppelspat**, ein für optische Instrumente unentbehrliches Mineral. Der **Marmor** ist krystallinischer kohlensaurer Kalk von mehr oder eniger grofsem Korn, bald rein weifs, bald mannigfach gefärbt. Seine Verendung für Prachtbauten und Skulpturarbeiten ist allgemein bekannt. Berühmt ind die Marmorbrüche von Carrara, ferner die der Inseln Paros und Naxos owie des Pentelikonberges in Attika, die einst das Material für die klassischen Werke der griechischen Kunst lieferten. Der ganze Gebirgszüge bildende chte kohlensaure Kalk, **Kalkstein** genannt, dient seit alten Zeiten als austein, ferner zur Glasfabrikation und in den Schmelzhütten als schlackenerzeugender Zusatz. Ist er reichlich mit Magnesiumkarbonat gemischt, so eifst er **Dolomit**; enthält er gröfsere Mengen Ton, so nennt man ihn **Mergel**. us dem schiefrig brechenden, feinkörnigen Kalkstein von **Solnhofen** im chwäbischen Jura werden Platten geformt, die für den lithographischen Druck ichtig sind. Auch für die Tierwelt ist der kohlensaure Kalk von hoher edeutung. Die Tatsache, dafs er als Bikarbonat in Wasser löslich ist, erglicht es den Tieren, in ihr Blut Kalk aufzunehmen und daraus die verhiedenen festen Gebilde zu erzeugen, welche ihrem Körper als Gerüst dienen Knochen, Krebspanzer, Gehäuse der Mollusken, Korallenbauten, Eischalen). uch die **Kreide**, da sie aus den Panzern vorweltlicher Infusorien besteht, t ein tierisches Produkt. Von den Tropfsteinhöhlen ist bereits S. 177 die ede gewesen.

Erhitzt man etwa 30 Minuten mittels des Hempelschen Ofens (S. 152) 0g linsengrofse Marmorstücke in einem Platintiegel, so zeigt letzterer nach m Erkalten einen Gewichtsverlust von nahezu 4,4 g. Derselbe entspricht er Gleichung:

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

egenüber den Karbonaten der Alkalien, wird also das Calciumkarbonat unter ntbindung von Kohlendioxyd zersetzt. Das zurückbleibende **Calciumoxyd** t eine weifse, poröse, sehr feuerbeständige, **erdige** Masse und wird **gerannter Kalk** oder **Ätzkalk** genannt. Übergiefst man denselben mit ccm Wasser, so wird dieses unter starker Volumenzunahme des Kalks und nter lebhafter Wärmeentwicklung, infolge deren ein Teil des Wassers verdampft, hemisch gebunden:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + 15\,500 \text{ cal.}$$

Dieser Vorgang, den man als das **Löschen** des gebrannten Kalks beeichnet, ergibt ein weifses, mehlartiges Pulver, das **Calciumhydroxyd** der die **Kalkbase**. 1 Gewt. derselben erfordert zur Lösung 800 Gewt. Wasser. Ist aber ihre Löslichkeit auch gering, so reagiert die als **Kalkasser** bekannte Lösung doch stark alkalisch, und daher ist die Bezeichnung es Calciums als eines Metalls der **alkalischen Erden** gerechtfertigt. as Kalkwasser dient als Reagens auf Kohlendioxyd, mit welchem es eine eifse Fällung von Calciumkarbonat erzeugt (S. 17). Auch aus der Luft eht es Kohlendioxyd an, weshalb es in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahren ist. Das Pulver des gelöschten Kalks bildet beim Vermischen

mit Wasser einen „speckigen" Teig, welcher ebenfalls begierig Kohlend
aufnimmt:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O.$$

Diese Vorgänge, deren Kenntnis die Verwendbarkeit des gebrannten
verständlich macht, werden nacheinander durch folgenden Versuch demonstriert.



Fig. 204.
Verhalten des gebrannten Kalks gegen Wasser und Kohlendioxyd.

3 l grofse Flasche A (Fig 204
hält 1 l Wasser. In dem Pfr
mit welchem sie verschlossen i
zunächst der leicht verschie
massive Glasstab B, welche
durchlöcherte und mit frische
branntem Kalk teilweise g
Trichterchen C trägt, ferne
Zuleitungsrohr D und das R
befestigt, dessen absteigende
drei kugelförmigen Erweiter
versehener Schenkel in ein rote
muslösung enthaltendes Gefäf
taucht. Hat man durch D die F
A mit Kohlendioxyd gefüllt un
Quetschhahn bei D geschlosse
man ferner bei e die Lackmusl
in die beiden ersten Kugeh
Röhre E emporgesaugt, so
man das Trichterchen C in
Wasser der Flasche A hinal
zieht es nach etwa 30 Sek
wieder aufwärts. Hierdurch
das Wasser in A die Eigensc
des Kalkwassers an. Der K
C löscht sich, wobei er sich
bläht und soviel Wärme entw
dafs der entstehende Damp
Wandungen der Flasche besc
und dafs infolge der Ausdehnu
Kohlendioxyds die Lackmusl
aus den Kugeln der Röhre E
drängt wird. Dann aber
biert der gelöschte Kalk das K
dioxyd so lebhaft, dafs die
muslösung in die Kugeln
aufsteigt und sogar in die Flas
übertritt, wo sie die blaue Fä
annimmt.

Das Brennen des Kalksteins wird in grofsem Mafse in den Kalkbrenn
in Öfen ausgeführt, von denen Fig. 205 einen solchen mit kontinuierli
Betrieb darstellt. Derselbe hat die Form eines **Schachtofens**. Der Sc
A wird oben von Zeit zu Zeit mit rohem Kalkstein beschickt. Aber
der Anlage der nahe der Basis kreisförmig angeordneten Feuerungen
(Aschenfall C), aus denen lange Flammen nach oben schlagen, so daf
Kalkstein mit dem Brennstoff selbst nicht in Berührung kommt, ist der
ein **Flammofen**. Das Kohlendioxyd des Kalksteins zieht nebst de

Kohlendioxyd reichen Verbrennungsgasen oben aus dem Schacht ab und wird oft, z. B. beim Solvay-Verfahren und in der Zuckerfabrikation, besonders verwertet. Aus der Öffnung D wird das gebrannte Produkt in den Abkühlungsraum E abgezogen.

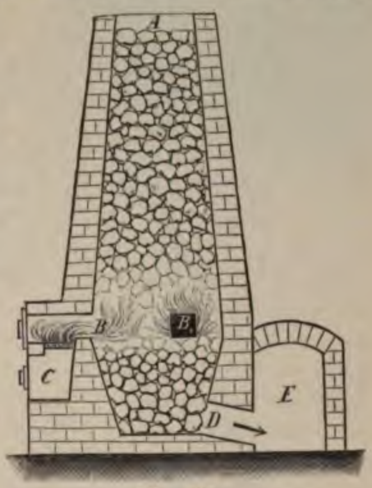


Fig. 205.
Kalkofen.

Da der gebrannte Kalk an der Luft infolge der Bindung des Kohlendioxyds und des Wasserdampfs leicht zerfällt, so muſs er bald gelöscht werden, und der gelöschte Kalk ist, falls er nicht sogleich verbraucht wird, in Gruben unter Wasser vor dem Einfluſs der Luft zu schützen. Auf Grund seiner basischen Eigenschaften ist er in der chemischen Technologie eines der wichtigsten Zwischenprodukte. So gebraucht man ihn bei der Fabrikation des Ammoniaks und der Alkalibasen, des Chlorkalks, der Stearinsäure und des Zuckers.

Aber seine wichtigste und seit den ältesten Zeiten bekannte Verwendung findet der gelöschte Kalk zur Bereitung des Luftmörtels, mittels dessen man die Bausteine zusammenfügt. Dieser Mörtel ist ein plastisches Gemisch von Kalkbrei und 2 bis 5 Volumen scharfkantigen Sandes. Letztrer verhindert das Schwinden des Mörtels, d. h. eine Zusammenziehung desselben, welche sonst beim Austrocknen eintreten und ein Schiefwerden der Mauern bewirken würde. Hat der Mörtel der Bauten das mechanisch beigemengte Wasser infolge der Verdunstung desselben abgegeben, so beginnt er zu erhärten, ein Vorgang, der im Laufe der Jahre mehr und mehr fortschreitet und darin besteht, daſs die Kalkbase durch Aufnahme von Kohlendioxyd in das mit der Zeit krystallinisch werdende Karbonat übergeht. Da also viel Wasser frei wird, welches die Wohnungen der Neubauten feucht macht und daher die für das Wohlbefinden der Bewohner notwendige Ventilation beschränkt, so tut man gut, jenen Erhärtungsprozeſs durch Aufstellen von Körben, in denen Koks verbrannt wird, zu beschleunigen.

Enthält der zu Luftmörtel bestimmte rohe Kalkstein zu viel Magnesiumkarbonat, so bindet der Mörtel schlecht; der Kalkbrei ist nicht speckig, sondern körnig oder mager. Dasselbe ist bei einem hohen Tongehalt der Fall. Dagegen kann ein an Ton und Kieselsäure reicher Kalkstein durch starkes Brennen die Fähigkeit erlangen, infolge eines gröſseren Wasserzusatzes oder sogar unterhalb des Wassers zu erhärten. Hierauf beruht die immer mehr zunehmende Verwendung der Wassermörtel oder der Zemente. Der am meisten gebrauchte derselben ist der Portlandzement, welcher seit dem Jahre 1824 in England und jetzt auch in andern Ländern, namentlich im Deutschen Reich, fabriziert wird und seinen Namen wegen der dem Portlandstein eigentümlichen graugrünen Farbe erhalten hat. Zu seiner Gewinnung formt man ein inniges und dem Mengenverhältnis nach erprobtes Gemisch von Kalkstein- und Tonpulver mit

Wasser zu Ziegeln, brennt diese allmählich bis zur Sinterung d. h. beginnenden Schmelzung und mahlt das Produkt bis zur Feinheit des Mehls. Nach seiner chemischen Zusammensetzung ist dieser Zement im wesentlichen basisches Calciumsilikat, welchem noch Verbindungen des Calciums und Aluminiums, aber kein freier Kalk, beigemengt ist. Zum Gebrauch wird das Zementmehl mit Sand und Wasser gemischt: die wenig plastische Masse bindet das Wasser ohne merkliche Wärmeentwicklung nach Minuten oder nach Stunden; dabei erhärtet sie, und ihre Härte und Festigkeit nimmt mit der Zeit so zu, dafs sie beim Anschlagen wie Porzellan klingt. Ein andrer Vorzug derselben besteht darin, dafs sie nach dem Erhärten für Wasser fast undurchlässig ist. Daher ist der Zement zur Fundamentierung solcher Gebäude, welche auf feuchtem Boden errichtet werden sollen, unentbehrlich. Man mengt zu diesem Zweck dem Zement groben Kies bei und nennt solche Massen Beton. Auch zur Pflasterung der Strafsen wird vom Beton in ausgedehntem Mafse Gebrauch gemacht. Eine immer mehr aufblühende Industrie fertigt aus Zement mit Einlagen von Eisenstäben Platten an, welche zur Konstruktion feuersichrer Decken, zu Gewölben sowie zu Röhren für Wasserleitungen und unterirdische Kabelführungen dienen. Endlich beruht die Fabrikation der künstlichen Steine auf der Verwendbarkeit des Zements; man giefst aus Zementmasse für Bauzwecke Ornamente, sogar Fliesen, die man färbt und zu Mosaiktäfelungen zusammensetzt; durch Beimischung von Kieselsteinen erhält man Platten, die nach dem Anschleifen das Aussehen des Granits oder Syenits gewähren.

Das **Calciumsulfat** $CaSO_4$ findet sich in der Natur entweder im wasserfreien Zustand als Anhydrit oder mit 2 Molekeln Krystallwasser behaftet als Gips vor. Letztrer tritt in verschiedenen Formen auf. Das Marienglas stellt eisartige, in dünne Blätter spaltbare Massen dar. Der Fasergips ist durch seine fasrige, an den Asbest erinnernde Struktur ausgezeichnet, infolge deren seine Schliffflächen Seidenglanz zeigen. Der Alabaster ist körnig-krystallinisch wie der Marmor und wird wie dieser zu Skulpturarbeiten benutzt. Meistens aber ist der Gips dicht und beteiligt sich dann am Aufbau ganzer Gebirgszüge.

Erwärmt man einige Stücke Marienglas in einem Reagensglas, so entweicht das Krystallwasser gröfstenteils schon bei 120° und es bleibt eine weifse undurchsichtige Masse zurück, welche sich leicht in ein feines Pulver zerreiben läfst. Wird dieses mit Wasser angerührt, bis sich die Masse giefsen läfst, so nimmt es unter Volumenvergröfserung und schwacher Erwärmung das Krystallwasser wieder auf und erhärtet hierbei in kurzer Zeit. Der gebrannte Gips verhält sich also dem Wassermörtel ähnlich, nur ist der Gipsgufs viel weniger hart und unter Wasser nicht beständig, denn 1 Gewt. Gips löst sich in 400 Gewt. Wasser auf.

Der dichte Gips wird in grofsem Mafse gebrannt, und zwar vielfach in der Weise, dafs er zu einem feinen Pulver zermahlen in eisernen, mit einem Rührwerk versehenen Schalen erhitzt wird. Hierbei darf der Temperatur nicht über 200° gehen, andrenfalls wird der Gips totgebrannt d. h. e

erhärtet mit dem Wasser (nach völliger Austreibung des Krystallwassers) nur sehr langsam.

Der gebrannte Gips findet eine vielseitige Anwendung. Nur ist darauf zu achten, dafs die gegossenen Stücke wegen der Löslichkeit in Wasser nicht dem Wetter ausgesetzt werden dürfen. Er dient in der Chirurgie zum Verbinden der Knochenbrüche. Mittels der Gipsmodelle werden Metallgüsse und galvanoplastische Abzüge hergestellt, und aus Ton die verschiedensten Gegenstände geformt. Vor allem aber gebraucht man ihn zur Anfertigung von Figuren und architektonischen Ornamenten. Um die fertigen Gipsobjekte an der Oberfläche dicht zu machen, so dafs sie sich waschen lassen, taucht man sie in eine mit Petroleumäther hergestellte Lösung von Paraffin oder Stearin (Elfenbeinmasse). Einen höheren Härtegrad und eine gewisse Polierbarkeit erteilt man der Masse, indem man das Gipspulver mit Leimwasser oder verdünnter Alaunlösung verrührt (Stuck, künstlicher Marmor).

Der Kalkgehalt des Wassers. Weil der Gips, wie die Bikarbonate des Calciums und Magnesiums, in Wasser etwas löslich sind, so finden sich diese Verbindungen in allem Quell-, Brunnen- oder Flufswasser, selbst wenn es völlig klar ist. Ihre Mengen können bis zu einem solchen Grade anwachsen, dafs das Wasser für viele Zwecke wenig geeignet ist. Versetzt man derartiges Wasser mit einer Seifenlösung, so scheiden sich die unlöslichen Calcium- und Magnesiumsalze der Fettsäuren in Form von Flocken aus, und beim Schütteln des Wassers tritt die Schaumbildung, die eine Seifenlösung zeigt, nicht mehr ein. Beim Gebrauch jenes Wassers zum Waschen kommt also die Seife erst dann zur Wirkung, wenn die Calcium- und Magnesiumsalze gefällt sind. Folglich geht nicht allein ein Teil der Seife unbenutzt verloren, sondern das Waschen wird auch durch den höheren Reibungswiderstand erschwert. Man nennt daher ein Wasser mit gröfserem Gehalt an Calcium- und Magnesiumsalzen hartes Wasser, im Gegensatz zum weichen Wasser, in welchem diese Salzmenge unbedeutend sind. — Da sich ferner beim Sieden des natürlichen Wassers sowohl der Gips als auch die Karbonate des Calciums und Magnesiums ausscheiden, so wirkt die Härte des Wassers auch beim Kochen störend, insofern die auf dem Fleisch oder den pflanzlichen Nahrungsmitteln sich absetzenden Niederschläge das Garwerden verlangsamen. — Aber besonders nachteilig erweist sich hartes Wasser, wenn es zum Speisen der Dampfkessel verwendet wird. Die festen Krusten, die sich aus jenen Niederschlägen an den Wänden der Kessel allmählich bilden, und die man Kesselstein (fälschlich Salpeter) nennt, führen einerseits infolge ihrer geringen Leitfähigkeit für Wärme einen Verlust an Brennmaterial herbei, anderseits können sie zu Explosionen Veranlassung geben, nämlich dann, wenn plötzlich die Krusten losbrechen, und das Wasser in Berührung mit den frei gelegten, glühenden Stellen der Kesselwand Dampfmassen von solchem Druck bildet, dafs der Kessel zertrümmert wird.

Hartes Wasser macht man weich, indem man es erwärmt oder jene Salze auf chemischem Wege niederschlägt. Man bedient sich hierzu der Kalkbase und der Soda:

$$Ca^{\cdot\cdot}(HCO_3)''_2 + Ca^{\cdot\cdot}(OH)''_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O,$$
$$Ca^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + Na_2^{\cdot\cdot}(CO_3)'' = CaCO_3 + Na_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'';$$

oder man wendet nur Seifenstein an, der durch die Bikarbonate in Natriumkarbonat übergeht, welches seinerseits den Gips fällt:

$$Ca^{\cdot\cdot}(HCO_3)''_2 + Ca^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2\,Na^{\cdot}(OH)' = 2\,CaCO_3 + Na_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2\,H_2O.$$

Über Calciumphosphat, Calciumfluorid und Calciumkarbid siehe S. 144 bezw. S. 98 und S. 165.

Aufgaben:

174. Welche Formel hat ein Dolomit, dessen Analyse 15,91 % Calciumoxyd, 34,09 % Magnesiumoxyd und 50 % Kohlendioxyd ergeben hat?

175. Wieviel Volumenprozent Kohlendioxyd sind in der Luft, wenn m Gramm eines Kalkwassers mit p Prozent Calciumhydroxyd beim Durchleiten von n l Luft soviel Calciumkarbonat bildeten, dafs das Filtrat noch p_1 Prozent Calciumhydroxyd enthält?

176. Wieviel Prozent wasserfreien Calciumsulfats enthalten 9 g Gips, wenn sie durch Kochen mit einer Sodalösung 5 g Calciumkarbonat ergeben?

§ 64.

Das Baryum, Ba = 137,4, und das Strontium, Sr = 87,6.

Zu der Gruppe der Metalle der alkalischen Erden gehören aufser dem Calcium noch das Baryum und das Strontium, weil sie durch die Zusammensetzung und Löslichkeit ihrer Verbindungen, sowie durch ihr gesamtes chemisches Verhalten dem Calcium sehr nahe stehen.

Auch sie kommen in der Natur, wie das Calcium, in Form der Sulfate und Karbonate vor, jedoch weit weniger häufig. Die betreffenden Mineralien heifsen: Schwerspat $BaSO_4$ (spezifisches Gewicht 4,5, während das der übrigen Mineralien der leichten Metalle in der Regel über 2,5 nicht hinausgeht), Witherit $BaCO_3$, Cölestin $SrSO_4$ (häufig blau infolge von Beimengungen) und Strontianit $SrCO_3$.

Durch Glühen der gepulverten, an sich chemisch wenig angreifbaren Sulfate mit Kohlepulver ergeben sich die Sulfide nach den Gleichungen:

$$BaSO_4 + 2\,C = BaS + 2\,CO_2,$$
$$SrSO_4 + 2\,C = SrS + 2\,CO_2.$$

Die Sulfide gehen durch Salzsäure und Salpetersäure in die entsprechenden, in Wasser löslichen Chloride bezw. Nitrate über: $BaCl_2 + 2\,H_2O$, $SrCl_2 + 6\,H_2O$, $Ba(NO_3)_2$ und $Sr(NO_3)_2$. Diese Salze sind giftig, namentlich die des Baryums. Bringt man Spuren derselben mittels eines Platindrahts in die Flamme des Bunsenbrenners, so wird sie durch die Baryumsalze grün und durch die Strontiumsalze rot gefärbt. Daher werden sie, besonders die Nitrate, zur Bereitung der Buntfeuersätze (bengalische Flammen) benutzt.

Die Lösungen jener Salze bilden mit den Lösungen des Natriumsulfats und Natriumkarbonats weifse Niederschläge, welche mit den natürlichen Verbindungen des Baryums und Strontiums gleiche Zusammensetzung haben. Das Baryumsulfat $BaSO_4$ ist nicht blofs in Wasser, sondern auch in Säuren unlöslich. Wegen dieser

genschaft gebraucht man die Lösung des Baryumchlorids als Reagens auf die nen SO_4 (S. 126). Ferner verwendet man das gefällte Baryumsulfat, sowie ch den fein gemahlenen Schwerspat, als Farbstoff unter dem Namen blanc xe zum Tapetendruck und als Füllmasse in der Papierfabrikation.

Durch Glühen des Strontiumkarbonats, des künstlichen wie des natürlichen, hält man das Oxyd SrO. Dagegen entsteht das Baryumoxyd BaO erst, enn dem Baryumkarbonat vor dem Glühen Kohlenpulver beigemischt wird:

$$BaCO_3 + C = BaO + 2CO.$$

Beide Oxyde verbinden sich mit Wasser zu den Hydroxyden, die sich in Wasser twas leichter lösen als Calciumhydroxyd (Barytwasser).

Leitet man über das in einem geschlossenen Eisenzylinder befindliche und uf 450 bis 550° erhitzte Baryumoxyd getrocknete und von Kohlendioxyd beeite Luft, so bindet es den Sauerstoff derselben und geht in Baryumsuperxyd BaO_2 über; wird dann mittels einer Saugpumpe der Zylinder evakuiert, o gibt das Baryumsuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs wieder ab. Daher edient man sich des Baryumoxyds zur fabrikmäfsigen Gewinnung des Sauertoffs aus der Luft (S. 15). Das Baryumsuperoxyd ist auch das Mittel zur Herstellung des Wasserstoffsuperoxyds (S. 69).

Wenn man ein Gemisch von 100 g Strontiumkarbonat, 33 g Schwefellumen und 0,15 g Mangankarbonat drei Stunden auf helle Rotglut erhitzt, so rhält man eine weifse poröse Masse von manganhaltigem Strontiumsulfid. Dasselbe hat die merkwürdige Eigenschaft, nach vorangegangener Belichtung lurch Sonnenlicht oder Magnesiumlicht mehrere Stunden im Dunkeln mit ntensiv grünem Licht zu leuchten (Phosphorescenz). Spuren von Wismutkarbonat anstatt des Mangankarbonats erteilen dem Phosphorescenzlicht eine blaue Farbe. Auch die Sulfide des Baryums und Calciums zeigen die Erscheinung des Selbstleuchtens, wenn ihnen kleine Mengen Mangan, Wismut oder Chrom beigemischt sind. Ein Gemenge derartiger Sulfide kommt unter dem Namen der Balmainschen Leuchtfarbe in den Handel und dient als Anstrich für Zündholzbehälter, Leuchter und andere Gegenstände, welche nachts gesehen werden können, falls sie zuvor dem Tageslicht ausgesetzt waren.

Aufgaben:

177. 15 g Baryumsulfat werden durch Glühen mit Kohlenpulver in Baryumsulfid verwandelt. Wieviel g einer 20prozentigen Salzsäure sind nötig, um daraus krystallisiertes Baryumchlorid herzustellen, und wieviel g des letzteren erhält man?

178. Es werden in je 1000 g Wasser 100 g krystallisiertes Baryumchlorid und 50 g Glaubersalz gelöst und dann die Lösungen gemischt. Welche Stoffe und in welchen Mengen enthält das Filtrat?

179. Zu 30 ccm einer verdünnten Schwefelsäure wurden 40 ccm einer zehntelnormalen Baryumchloridlösung gefügt. Das Filtrat erforderte zur Ausfällung des im Überschufs zugesetzten Baryumchlorids 6 ccm einer zehntel-normalen Schwefelsäure. Wieviel g reine Schwefelsäure enthält 1 l der geprüften verdünnten Säure?

180. 21 g eines Strontianits, welcher Calciumkarbonat enthielt, ergaben nach dem Glühen einen Rückstand von 14 g. Wieviel Prozent Calciumkarbonat enthielt der trontianit?

III. Gruppe des Magnesiums.

§ 65.

Das Magnesium, $Mg = 24{,}36$.

Die Metalle Magnesium, Zink und Kadmium sind in ihren Verbindungen zweiwertig wie die Metalle der alkalischen Erden, denen sie überhaupt in chemischer Beziehung vielfach ähnlich sind. Der wesentlichste Unterschied von diesen besteht in der Löslichkeit ihrer Sulfate und der Unlöslichkeit ihrer Sulfide.

Abgesehen von den Karbonaten (Magnesit, Dolomit) und den mannigfachen Silikaten des Magnesiums, welche teils Bestandteile der Urgesteine bilden, teils infolge der Umwandlung der letzteren in besonderen Formen ausgebildet sind, findet sich das Magnesium als Chlorid und Sulfat im Meerwasser und daher auch in den Abraumsalzen Staßfurts (S. 224). Das in Nadeln krystallisierende, hygroskopische Magnesiumchlorid $MgCl_2 + 6H_2O$ und der weiße, erdige, in Wasser fast unlösliche Kieserit $MgSO_4 + H_2O$ sind Nebenprodukte der Carnallitverarbeitung. Beim Kochen mit Wasser nimmt der Kieserit noch 6 Molekeln Krystallwasser auf und geht in das leicht lösliche, rhombisch krystallisierende und bitter schmeckende Bittersalz $MgSO_4 + 7H_2O$ über. Dasselbe findet zur Appretur der Leinen- und Baumwollzeuge Verwendung. Werden nämlich letztere mit der Salzlösung getränkt und dann zwischen heißen Walzen getrocknet, so nehmen sie einen höheren Glanz und das Aussehen einer stoffreicheren Ware, welches jedoch beim Waschen wieder verloren geht, an. Die löslichen Magnesiumsalze sind auch in den gegen Darmbeschwerden angewendeten Bitterwässern enthalten, unter denen die von Püllna und Saidschitz in Böhmen, Friedrichshall in Württemberg und Kissingen in Bayern sehr bekannt sind.

Versetzt man eine Magnesiumsalzlösung mit Kalilauge, so fällt nach der Gleichung:

$$Mg^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2K^{\cdot}(OH)' = K_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + Mg(OH)_2$$

das weiße Magnesiumhydroxyd aus, welches in Wasser sehr wenig löslich ist, aber im feuchten Zustand gegen rotes Lackmuspapier noch eben basisch reagiert. Es löst sich in den stärkeren Säuren auf und bildet mit diesen die betreffenden Salze. In der Hitze geht es in Magnesiumoxyd MgO über.

Eine Sodalösung scheidet aus Magnesiumsalzlösungen ein basisches Magnesiumkarbonat, Magnesia alba, ab, wie folgende Gleichung veranschaulichen mag:

$$4Mg^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 4Na_2^{\cdot\cdot}(CO_3)'' + 2H_2O = 2Mg_2CO_3(OH)_2 + 4Na_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2CO_2.$$

Dasselbe hinterläßt beim Glühen ebenfalls Magnesiumoxyd. Letzteres wird unter der Bezeichnung Magnesia usta als Heilmittel zur Abstumpfung der sich im Magen zuweilen in abnormer Weise bildenden Säuren benutzt. Da es ferner in sehr hohen Hitzegraden nicht schmilzt (Bittererde), so dient es,

ie der Graphit, zur Herstellung feuerfester Schmelztiegel. Auch der natürliche [M]agnesit oder Bitterspat $MgCO_3$ verliert, ebenso wie der Kalkstein, beim [B]rennen Kohlendioxyd. Wird hierbei Sorge getragen, daſs der Hitzegrad [n]iedriger bleibt als die Temperatur des Kalkbrennens, so vermag sich das Magnesiumoxyd, wenn auch langsam, unter Wasseraufnahme zu löschen. Das [s]o erhaltene Produkt hat die Fähigkeit, beim Vermischen mit konzentrierter Magnesiumchloridlösung einen Zement zu bilden, der zu einer sehr festen Masse erhärtet. Man gieſst daher diesen Zement, gewöhnlich unter Zusatz von Holzmehl, zu Platten (1 qm groſs und 2 cm dick) und konstruiert aus ihnen, ähnlich wie aus gewalzten Asbestplatten, durch Anschrauben an ein Holzgerüst (innen und auſsen) feuersichere Gebäude, welche leicht ab- und aufgebaut werden können (Bauten in den Kolonien).

Die Base wird aus Magnesiumsalzlösungen teilweise auch durch Ammoniumhydroxyd gefällt. Aber der Niederschlag löst sich auf Zusatz von Ammoniumchloridlösung wieder auf, weil das Ammoniumhydroxyd wenig dissoziiert ist:

$$Mg(OH)_2 + 2(NH_4)^{\cdot}Cl' = Mg^{\cdot\cdot}Cl_2'' + 2(NH_4)(OH).$$

Wird dieser Lösung Natriumphosphatlösung hinzugefügt, so scheidet sich das weiſse [i]n Wasser unlösliche Magnesium-Ammoniumphosphat ab:

$$Mg^{\cdot\cdot}Cl_2'' + (NH_4)(OH) + Na_2^{\cdot\cdot}(HPO_4)'' = MgNH_4PO_4 + 2Na^{\cdot}Cl' + H_2O.$$

Auf dieser Reaktion beruht eine Methode, sowohl das Magnesium als auch die Phosphor[s]äure zu erkennen. Jener Niederschlag setzt sich auch aus faulendem Harn ab; zuweilen [b]ildet er sich innerhalb der Harnblase und der Nieren und gibt dann zur Entstehung [d]er das Leben des Menschen bedrohenden Harnsteine Veranlassung.

Das metallische Magnesium wurde zuerst im Jahre 1852, und zwar [a]uf elektrolytischem Wege, dargestellt. Da das Magnesium, wenn auch [s]chwächer als die Alkalimetalle, [a]uf das Wasser reagiert (S. 27 [u]. 28), so muſs wie bei der Ge[w]innung des Natriums (S. 228) [e]in Magnesiumsalz im wasserfreien, [g]eschmolzenen Zustand der Elek[t]rolyse unterworfen werden. Am [g]eeignetsten ist das Magnesium-Kaliumchlorid $MgKCl_3$.

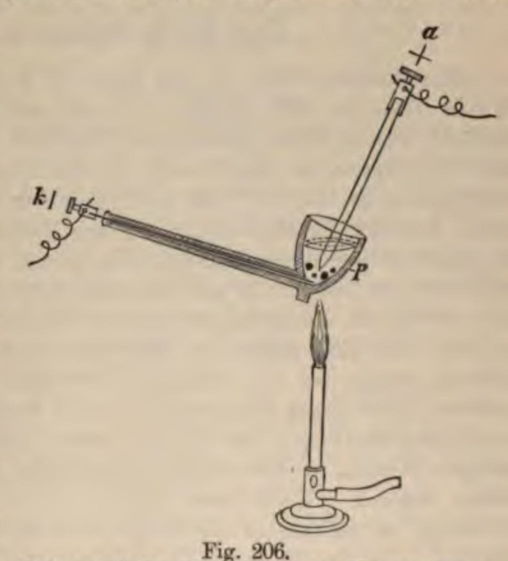


Fig. 206.
Elektrolytische Darstellung des Magnesiums.

Zu einem Versuch im kleinen [s]tellt man den Elektrolyten frisch [d]ar, indem man ein inniges Gemisch [v]on 20 g krystallisiertem Magnesium[c]hlorid, 7,5 g Kaliumchlorid und 3 g Ammoniumchlorid in einem bedeck[t]en Platintiegel erhitzt, bis keine Ne[b]el mehr entweichen. Die Schmelze [g]ieſst man in eine vorher stark ange[w]ärmte Pfeife P aus dichtem, rotem [T]on (Fig. 206) und schlieſst den galva[n]ischen Strom von 6 Akkumulatoren [m]ittels einer als Kathode dienenden, [in] den Stiel der Pfeife gesteckten [St]ricknadel k und eines in den Pfeifenkopf eingesenkten Kohlestabs a als Anode.

Um die Schmelze im Flufs zu erhalten, wird die Pfeife mäfsig erhitzt. Am Kohlestab entwickelt sich Chlor. Im Elektrolyten scheidet sich Magnesium in Form kleiner Kügelchen ab, die man miteinander vereinigen kann, wenn man nach der etwa 30 Minuten dauernden Elektrolyse die Schmelze mit ein wenig Flufsspatpulver unter Umrühren stark erhitzt.

Das **fabrikmäfsig hergestellte Magnesium** kommt in Pulverform oder in Gestalt eines mehrere Millimeter breiten Bandes in den Handel. Es hat im frischen Zustand ein dem Silber ähnliches Aussehen, ist nur 1,75 mal schwerer als Wasser und schmilzt bei 750°. Seine Entzündungstemperatur liegt bei 400°, so dafs sich das Magnesiumband mittels eines Streichholzes anzünden läfst. Es verbrennt unter sehr grofser Wärmeentwicklung [(Mg,O) = 148000 cal]. Daher verbreitet brennendes Magnesiumband ein Licht von solcher Stärke, dafs es demjenigen von 200 Kerzenflammen nahezu gleichkommt. Hierauf beruht die Verwendung des Metalls zu hohen Lichteffekten (Bengalfeuer, Fackeln, Raketen). Da ferner jenes Licht besonders reich an photographisch wirksamen Strahlen ist, so dient ein Gemisch von 10 g Magnesiumpulver und 17 g Kaliumchlorat, welches in Bruchteilen einer Sekunde abbrennt, unter dem Namen **Blitzpulver** zu photographischen Momentaufnahmen in dunklen Räumen. Die hohe Verbrennungswärme des Magnesiums macht es begreiflich, dafs die Versuche, Magnesiumoxyd durch Kohle zu reduzieren, stets erfolglos ausfielen, und dafs vielmehr das Magnesium das Kohlendioxyd sowie das Wasser (S. 27 u. 28), die Phosphorsäure (S. 144) und das Siliciumdioxyd (S. 190) reduziert.

§ 66.

Das Zink, Zincum, Zn = 65,4.

Das Rohzink wird von der Hütte in Form gegossener Platten vom spezifischen Gewicht 6,9 geliefert. Diese zerbröckeln unter dem Hammer zu Stücken, welche einen glänzenden, bläulichen, blättrigen Bruch zeigen. Demnach ist gegossenes Zink wenig geschmeidig (**Unterschied vom Zinn**). Dagegen ist es bei 100° bis 150° streckbar und zwischen heifsen Walzen zu Blech formbar. Letzteres hat das spezifische Gewicht 7,2, ist biegsam auch bei gewöhnlicher Temperatur und fest genug, um verarbeitet werden zu können. Bei 200° bis 300° wird das Zink wieder spröde, und zwar in so hohem Grade dafs es sich zu einem feinen Pulver zerstofsen läfst. Schon bei 412° schmilzt es und läfst sich daher zu Gufswaren verwenden (Lampenfüfse, Statuetten). Indessen dürfen an die Festigkeit derselben keine hohen Ansprüche gestellt werden. Aus diesem Grunde fertigt man keine Legierungen an, in denen Zink der **Hauptteil** ist; ist es doch auch nächst dem Eisen und dem Blei das billigste Metall, so dafs solche Legierungen einen ökonomischen Vorteil nicht bieten würden. Wohl aber bildet es brauchbare Legierungen mit Kupfer (Messing), in welchen es der Menge nach zurücktritt. Bei 930° ist das Zink flüchtig, also destillierbar (die Dampfdichte führt auf die Einatomigkeit der Molekeln, S. 212).

An der Luft entzünden sich die Zinkdrehspäne schon bei 500° und ver-

brennen, wie das Magnesium, mit intensiver, bläulich weifser Flamme unter Bildung eines weifsen Rauches von Zinkoxyd ZnO:

$$2\,Zn + O_2 = 2\,ZnO + 2 \cdot 85\,300\,\text{cal}.$$

Auch heifsem Wasserdampf vermag das Zink den Sauerstoff zu entziehen. An trockner Luft und bei gewöhnlicher Temperatur ist es ziemlich beständig. An feuchter Luft überzieht es sich allmählich mit einer dünnen, weifsen Schicht von basischem Zinkkarbonat. Diese haftet so fest, dafs das von ihr bedeckte Metall vor dem weiteren Angriff der Atmosphärilien lange geschützt bleibt. Daher dient Zinkblech zur Bedachung der Gebäude, zu Dachrinnen, Badewannen, Wassereimern, Ornamenten für Bauzwecke etc. Ferner gebraucht man das Zink zur oberflächlichen Verzinkung des so leicht rostenden Eisens, sowohl des Eisenwellblechs, wie des für elektrische Leitungen und Zäune bestimmten Eisendrahts (galvanisierter Eisendraht). Diese Verzinkung geschieht nicht auf galvanischem Wege, sondern durch Eintauchen des vom Oxyd durch Säuren gereinigten Eisens in ein Bad geschmolzenen Zinks.

Dem hohen Oxydationsbestreben des Zinks entspricht auch seine hohe Tendenz, sich in Säuren, wie Salzsäure und Schwefelsäure, sowie in den Lösungen der Salze der Schwermetalle zu lösen, d. h. seine Atome in Ionenform zu bringen und daher die Wasserstoffionen bezw. die Ionen der Schwermetalle zu verdrängen (S. 111). Hierbei entwickelt sich ein beträchtliches Wärmequantum:

$$Zn = Zn^{\cdot\cdot} + 35\,162\ \text{cal},$$



Fig. 207. Zinkstab und Platindraht in verdünnter Schwefelsäure.

wie es sich im Rezipienten des Thermoskops durch den Versuch leicht demonstrieren läfst. Die Lösung des chemisch reinen Zinks in Säuren geht jedoch nur langsam von statten, weil die Wasserstoffbläschen am reinen Metall fest adhärieren und dasselbe mit einer schützenden Gashülle umkleiden. Senkt man in einen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Trog (Fig. 207) einen Stab A aus reinem Zink, so kommt die Wasserstoffentwicklung bald zum Stillstand, beginnt aber kräftig von neuem, wenn man den Zinkstab mit einem Platindraht B berührt; und zwar steigen die Wasserstoffbläschen vom Platindraht auf. Wie hier das Platin, wirkt auch jedes Metall, welches in der Reihe der Lösungstension (S. 111) rechts vom Zink steht, mag dasselbe das Zink von aufsen berühren oder mit ihm gemengt (Rohzink) oder aus Lösungen (Platinchlorid, Kupfersulfat) auf ihm niedergeschlagen sein.

Führt man den Versuch so aus, dafs das Zink und das andre Schwermetall in die Säure eingetaucht und aufserhalb derselben durch einen Schliefsungsdraht verbunden werden, so ist in letzterem ein galvanischer Strom nachweisbar. Man erhält in diesem Fall statt der Wärme elektrische Energie. Die Vorrichtung, durch welche man chemische Energie in elektrische überführt, heifst ein galvanisches Element. Sowie in den Öfen infolge des Verbrennungsvorgangs die chemische Energie der Kohlen Wärme liefert, die ihrerseits durch Erzeugung des Wasserdampfs im Dampfkessel das Maschinenwerk einer Fabrik in Betrieb setzt, so ist in den galvanischen Elementen die chemische

Energie des Zinks die Quelle der elektrischen Energie. Des näheren besteht der Vorgang in einem galvanischen Element einfachster Art zunächst darin, daſs das Zink A (Fig. 208) auf Grund seiner hohen Lösungstension seine Atome als positiv geladene Ionen (Kationen) in den im Trog B befindlichen Elektrolyten hineinpreſst, während das metallische Zink sich negativ ladet, und ferner darin, daſs die Kationen des letzteren, also die Wasserstoffionen, falls der Elektrolyt eine Säure ist, gezwungen werden, an das zweite Metall K, z. B. Kupfer, ihre positiven Ionen abzugeben. Das Zink heiſst die Lösungselektrode des galvanischen Elements oder die Anode, weil

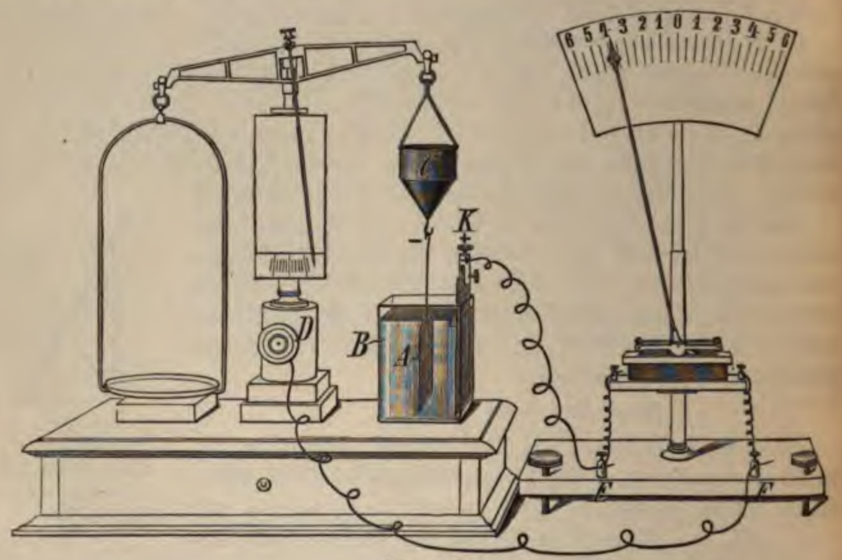


Fig. 208.
Galvanisches Element : Zn / H_2SO_4 verd. / Cu.

sich die Anionen des Elektrolyten zu ihr wenden. Von ihr strömt stets die negative Elektrizität in den Schlieſsungsdraht. Das zweite Metall heiſst die Ableitungselektrode oder die Kathode. Von ihr strömt die positive Elektrizität in den Schlieſsungsdraht. Das Galvanoskop (Fig. 208), in welches bei E von K aus der positive Strom, bei F von A aus der negative Strom eintritt, ist so eingerichtet, daſs die Nadel nach der Seite des positiven Stroms (in diesem Fall nach links) ausschlägt. Daſs das Zink allmählich an Gewicht abnimmt, zeigt der Ausschlag der Wage (Fig. 208), an deren rechtem Arm das Zinkblech A vermittels des Tariertrichters C, welcher mit der Schraube D in metallischer Verbindung steht, aufgehängt ist.

Daſs ferner in dem galvanischen Element Zink / verdünnte Schwefelsäure / Kupfer der Wasserstoff am Kupfer gasförmig entweicht, lehrt noch besonders der Versuch Fig. 209. Der mit verdünnter Schwefelsäure gefüllte Zylinder C ist durch den Pfropfen P dicht verschlossen. Letzterer trägt den Zinkstab A und das Glasrohr R, an dessen unteres Ende die Tonzelle T angekittet ist. In die Säure derselben ragt der Kupferstab K hinab, der im Pfropfen p befestigt ist. Verbindet man A und K durch einen

Schließungsdraht und schließt durch Schläuche die Röhren r_1 und r_2 an die Manometer eines Thermoskops an, so macht sich die Gasentwicklung in der Zelle T sofort bemerkbar.

Das Zink löst sich unter Wasserstoffentbindung auch in einer Salmiaklösung:

$$Zn + 2(NH_4)^{\cdot}Cl' = Zn^{\cdot\cdot}Cl_2'' + H_2 + 2\,NH_3.$$

Aber der Vorgang ist langsamer. Er kommt im Leclanché-Element (s. später) zur Verwendung.

Von den Verbindungen des Zinks sind folgende hervorzuheben.

Das Zinkoxyd ZnO, welches durch Verbrennen des Metalls im großen gewonnen wird und als Zinkweiß bekannt ist, bildet in der Mischung mit Firnis, dem infolge längeren Erhitzens schneller trocknenden Leinöl, eine Anstrichfarbe, die durch ihre Beständigkeit (gegen den Schwefelwasserstoffgehalt der Luft) und ihre Deckkraft geschätzt ist.

Das Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ entsteht als weißer, dem Stärkekleister ähnlicher Niederschlag, wenn eine Zinksalzlösung mit Kali- oder Natronlauge versetzt wird. Im Überschuß des Fällungsmittels löst es sich wieder auf, da es sich diesen starken Basen gegenüber als Säure verhält und mit ihnen ein lösliches Zinkat ergibt:

$$Zn(OH)_2 + 2\,K^{\cdot}(OH)' = K_2^{\cdot\cdot}(ZnO_2)'' + 2\,H_2O.$$

Dasselbe entsteht auch direkt durch Behandlung des Zinks mit den Alkalibasen:

$$Zn + 2\,K^{\cdot}(OH)' = K_2^{\cdot\cdot}(ZnO_2)'' + H_2.$$

Das Zinkhydroxyd ist demnach keine starke Base. Daher kommt es, daß die Lösungen der Zinksalze stärkerer Säuren sauer reagieren, denn es treten in ihnen unter Bildung kleiner Mengen von Zinkhydroxyd nach der Gleichung:

$$Zn^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2\,H_2O = Zn(OH)_2 + H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)''$$

Wasserstoffionen auf (Hydrolyse).

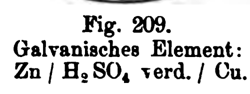


Fig. 209. Galvanisches Element: $Zn\,/\,H_2SO_4$ verd. / Cu.

Das Zinkchlorid $ZnCl_2$ erhält man beim Lösen des Zinks in Salzsäure und Eindampfen der Lösung als eine weiße, hygroskopische, bei 730° siedende Salzmasse (S. 212). Seine wäßrige Lösung findet als Lötwasser Verwendung, weil sie infolge ihrer sauren Reaktion die zu verlötenden Metallstücke oxydfrei macht, so daß an ihnen das mittels des heißen Lötkolbens herangeführte geschmolzene Weichlot (Legierung von Zinn und Blei) haften kann. Große Mengen Zinkchloridlösung dienen ferner zur Imprägnierung der hölzernen Eisenbahnschwellen. Das Zinkchlorid führt nämlich das in den Säften des Holzes enthaltene Eiweiß *in unlösliche*, der Fäulnis widerstehende Ver-

bindungen über und verhindert wegen seiner Giftigkeit das Vordringen der Pilze und Insektenlarven.

Das Zinksulfat $ZnSO_4 + 7H_2O$, auch weifser Vitriol genannt, krystallisiert aus der Lösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure in Form von rhombischen Nadeln, welche dem Bittersalz isomorph sind. Die 0,125prozentige, wäfsrige Lösung desselben dient als Augenwasser.

Das Zinkchromat $ZnCrO_4$, eine sehr geschätzte gelbe Malerfarbe, scheidet sich als Niederschlag aus einer Zinksulfatlösung ab, wenn dieselbe mit Kaliumchromat K_2CrO_4 vermischt wird.

Das Zinksulfid ZnS fällt als weifses Pulver aus einer konzentrierten Zinksalzlösung beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff aus:

$$Zn^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + H_2^{\cdot\cdot}S'' = ZnS + H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)''.$$

Da es sich aber in der verdünnten Schwefelsäure, welche hierbei auftritt, erheblich löst, so ist die Füllung unvollständig, falls nicht durch Zusatz von Ammoniak die Säure neutralisiert wird. Das Zinksulfid ist unter den Sulfiden der Schwermetalle das einzige von weifser Farbe. Daher dient jene Reaktion zur Erkennung des Zinks. Die heifsen Lösungen von Zinksulfat und Baryumsulfid (S. 242) ergeben beim Vermischen einen aus Zinksulfid und Baryumsulfat bestehenden Niederschlag, welcher unter der Bezeichnung Lithopone-Weifs als Anstrichmittel neuerdings viel verwendet wird.

Das Zinksulfid ist das wichtigste Zinkerz. Es stellt gelbliche oder schwarze, glasglänzende, im Gestein lagerweise eingesprengte Krystallmassen dar, welche den Namen Blende führen.

Das basische Zinkkarbonat $Zn_2CO_3(OH)_2$ wird durch Fällen einer Zinksalzlösung mittels einer Sodalösung erhalten. Das normale Karbonat $ZnCO_3$ ist ein anderes, Galmei genanntes Zinkerz.

Verhüttung der Zinkerze. Der Galmei war schon den Alten bekannt. Indem sie ihn unter Hinzufügung von Kohlen mit Kupfer niederschmolzen, erhielten sie das goldglänzende Messing, eine Legierung von Kupfer und Zink, und waren der Meinung, jenes Erz habe das Kupfer gefärbt und es dem Golde ähnlicher gemacht (Stein der Weisen). Das Zink selbst wurde zuerst um die Mitte des 18. Jahrhunderts in England dargestellt. Während des 19. Jahrhunderts ist das meiste Zink in Deutschland gewonnen worden. Im Jahre 1900 betrug die Weltproduktion an Zink 478200 t im Werte von 191 Mill. M. Daran waren das Deutsche Reich und Belgien mit 61%, England mit 6%, Frankreich und Spanien mit 6%, Rufsland, Östreich und Italien mit je 3% und die Union, deren Produktion aber in raschem Zunehmen begriffen ist, mit 23% beteiligt.

Aufser dem Galmei wird die Blende verhüttet, im Deutschen Reich sogar in überwiegender Menge wegen ihres häufigeren Vorkommens. Die durch Pochen und Mahlen zerkleinerten Erze werden zunächst aufbereitet, indem die fremden Erzmengen, namentlich Kupfer-, Eisen- und Arsenkies, durch einen Schlämmprozefs abgetrennt werden. Die dann folgenden Verhüttungsvorgänge bestehen in der Röstung und der Reduktion. Die erstere wird in Öfen ausgeführt, welche aus übereinander angeordneten und untereinander zusammenhängenden, flachen Muffeln, zwischen denen in Kanälen die Feuergase besonderer Feuerungsanlagen hindurchstreichen, aufgebaut sind. Noch gröfserer Wärmezufuhr bedarf die Reduktion des aus Zinkoxyd bestehenden Röstguts (Röstprodukts). Dasselbe mufs nämlich, nachdem es mit Kokspulver innig gemischt ist, in nur geringen, bis 50 kg betragenden Chargen aus einzelnen, zylindrischen, von feuerfester Tonmasse geprefsten und durch eine Gasfeuerung auf 1300 bis 1400° zu erhitzenden Muffeln im Zinkofen abdestilliert werden.

Ein Zinkofen (Fig. 210) ist wie der S. 145 dargestellte Phosphorofen ein Galeeren-
›n. Auf jeder der beiden Seiten desselben liegen auf Bänken mehrere Reihen aus-
:hselbarer Muffeln A, die durch eine gemeinsame Gasfeuerung von aufsen erhitzt
rden (in der Fig. 210 ist der Einfachheit wegen die Kohlenfeuerung F mit dem Aschen-
G gezeichnet). In der vorderen, oberen Öffnung jeder Muffel ist die Tonvorlage B
angebracht, dafs die Temperatur derselben die Schmelzhitze des Zinks nicht weit
rsteigt, sich also der aus den Muffeln entweichende Zinkdampf zu flüssigem Zink H

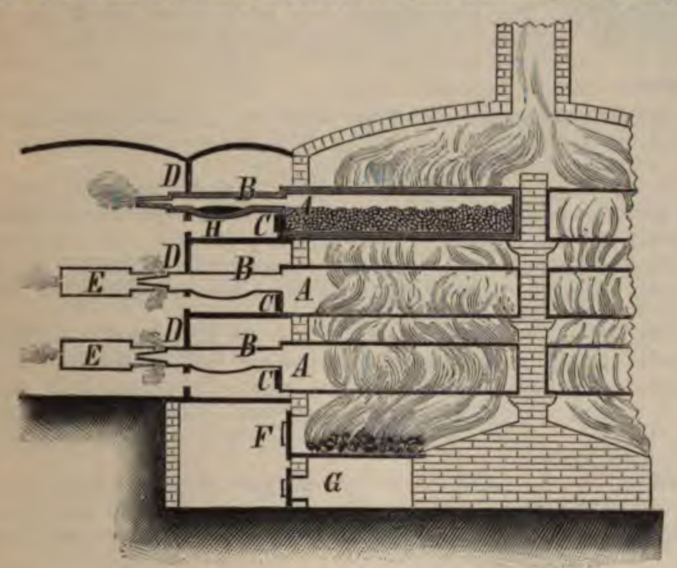


Fig. 210.
Halber Querschnitt durch einen Zinkofen.

rdichten kann. Der Tonröhre D entströmt brennendes, infolge des Zinkgehalts hell
ıchtendes Kohlenoxyd. Demnach ist der Reduktionsvorgang:

$$\begin{array}{l} ZnO + C = Zn + CO \\ -85300 \qquad +28800 = -56500 \text{ cal}; \end{array}$$

r ist also endothermisch, denn für je 65,4 g Zink sind theoretisch 56500 cal zuzuführen,
ine Energiemenge, welche in der Praxis den Aufwand einer die gewinnbare Zinkmenge
m das Vier- bis Fünffache übertreffenden Kohlenmenge erforderlich macht.

In der ersten Hälfte der 18 Stunden dauernden Destillationsperiode werden den
Röhren D die Blechzylinder E vorgelegt, damit sich in ihnen staubförmig kondensiertes
Zink ansammeln kann. Ist das flüssige Zink H aus der Vorlage mittels einer Kelle
ntfernt, so wird der Muffelrückstand aus der mit einer Tonplatte verschliefsbaren
Öffnung C herausgezogen, und die Muffel mit Hilfe langer, durch die Vorlage B ein-
ıbringender Löffel von neuem beschickt.

§ 67.

Das Kadmium, Cd = 112,4.

Das Kadmium kommt in der Natur sehr sparsam, meist nur als Beimengung
den Zinkerzen vor. Da es schon bei 770° siedet, so sammelt es sich in dem Zink-
ub der Blechzylinder E der Zinköfen an. Aus diesem Zinkstaub kann es dargestellt

werden, indem man ihn in Salzsäure löst, aus der sauren Lösung durch Sc wasserstoff das gelbe, in verdünnten Säuren nicht lösliche Kadmiumsulfid Cd dieses durch Rösten in das braune Oxyd verwandelt und letzteres durch reduziert.

Das silberweifse, dehnbare und weiche Kadmium schmilzt schon bei 320°. Luft ist es beständiger als Zink. Es wird zu leicht schmelzbaren Legierung wendet. Das Woodsche Metall besteht aus 4 Teilen Wismut, 1 Teil Kadmium Zinn und 2 Teilen Blei. Sein Schmelzpunkt liegt schon bei 65°, obwohl die Best erst bei 264° bezw. 320°, 230° und 326° schmelzen (S. 155).

Aufgaben:

181. Zur Lösung einer gewissen Menge des aus 30 % Zinkoxyd und 70 % Mag oxyd bestehenden Gemisches wurden 200 g 30prozentiger Schwefelsäure ver Wie schwer war die Menge des gelösten Gemisches?

182. Welche Zusammensetzung hat eine Legierung aus Zink und K wenn 10 g derselben beim Lösen in Salzsäure 329 ccm Wasserstoff von 10° und Druck entwickeln?

183. Welches Atomgewicht käme dem zweiwertigen Magnesium zu, we desselben beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure 498 ccm Wasserstoff von 765 mm Druck entwickeln?

184. Wie grofs ist das Atomgewicht und die Wertigkeit eines Metall seine spezifische Wärme zu 0,0935 gefunden ist, und 0,5 g desselben nach de in Schwefelsäure und Fällen mit Schwefelammonium 7,293 g des Sulfids ergeb

185. Wie grofs ist das Äquivalentgewicht eines Metalls, wenn ein galv Strom von 0,5 Amp. in 1 Stunde 25 Minuten 36 Sekunden 0,87 g des Metalls Kathode niederschlägt?

186. Wird 1 g Magnesium in 500 g verdünnte Salzsäure gelöst, so st Temperatur der Flüssigkeit, deren spezifische Wärme = 1 gesetzt werden mö 10,3° auf 19,1°. Wie grofs ist die Wärmetönung des Vorgangs für 1 Gra Magnesium?

IV. Gruppe der Erden.

§ 68.

Das Aluminium, Al = 27,1.

Das Aluminium ist das in der Natur am meisten verbreitete Metall (S Besonders findet es sich in den mannigfachen Silikaten, welche aufser Alu wesentlich noch die Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden u Magnesium enthalten, und welche die Bestandteile der Urgesteine bilden. die andauernde Verwitterung der letzteren (S. 196), namentlich der an F reichen Gesteine, hat sich das unlösliche, weifse, erdige Aluminiums $H_4Al_2Si_2O_9$ unter günstigen Verhältnissen rein abgeschieden und die wi Kaolinlager erzeugt. Wurde aber dieses Verwitterungsprodukt von de seiner Entstehung nach andern Stellen fortgespült, so vermischte in der Regel mit mehr oder weniger Calciumkarbonat, Sand und Eisen und setzte sich schichtweise als gelblicher, rötlicher oder grünlich grauer T

Kaolin und Ton sind im rohen Zustand plastisch, verlieren aber diese genschaft beim Glühen. Hierauf beruht die als Keramik bezeichnete dustrie der verschiedenen Tonwaren (s. später).

Der Ton vermag, wie die Kohle (S. 160), Wasser, Salze und Gase zu bsorbieren. Es fällt ihm daher in der Ackerkrume, welcher er beigemengt t, die hohe Aufgabe zu, Regenwasser und Tau, sowie auch die durch ie Verwitterung in Lösung gebrachten Kaliumsalze und das durch Fäulnis ntstehende Ammoniak festzuhalten, so daſs diese Stoffe den Wurzeln der Pflanzen zur Verfügung stehen. Wegen der Undurchlässigkeit für Wasser sind die unter der Erdoberfläche liegenden Tonschichten bei der Anlage von Brunnen wohl zu beachten (S. 66). Auch die Eigenschaft des Tons, Fette zu fixieren, ist der Erwähnung wert, da hiervon namentlich zum Entfetten der Wolle (Walkmühle) Gebrauch gemacht wird.

Der Kaolin ist ferner das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Aluminiumsalze, von denen das Aluminiumsulfat das wichtigste ist, weil s in der Technologie viel verwendet wird. Man glüht den Kaolin, damit r porös und für Chemikalien empfindlicher gemacht wird, und behandelt ihn lann in Bleipfannen unter Erwärmen und Umrühren mit Kammersäure. Die Lauge wird hierauf, nachdem die Kieselsäure durch Filtration beseitigt ist, eingedampft bis zu dem Punkt, wo sie beim Erkalten zu dem weiſsen, wenig krystallisationsfähigen Sulfat $Al_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$ erstarrt.

Das technische Aluminiumsulfat enthält nur geringe Mengen Eisensulfat und freie Schwefelsäure. Aber für die Fälle, wo diese Verunreinigungen bei der Verwendung des Aluminiumsulfats ausgeschlossen sein müssen, führt man es n Alaun über. Mischt man nämlich 40 Volumen einer kalt gesättigten Kaliumsulfatlösung mit 20 Volumen einer Lösung, in welcher auf 100 Gewt. Wasser 66,5 Gewt. Aluminiumsulfat kommen, und schüttelt das Gemisch, so scheidet sich in kleinen, farblosen Krystallen reiner Alaun $KAl(SO_4)_2 + 12 H_2O$ aus, weil er bei gewöhnlicher Temperatur schwerer löslich ist als die Einzelsalze und das Eisensulfat (s. Tafel S. 60). Der Alaun zeichnet sich also vor dem Aluminiumsulfat durch sein auſserordentliches Krystallisationsvermögen aus. Man kann durch Verlangsamung des Krystallisationsvorgangs regelmäſsig ausgebildete reguläre Oktaeder von einem Durchmesser von 10 bis 20 cm herstellen (Alaunkrystallkrone S. 61).

Der Alaun ist der Typus eines Doppelsalzes, denn in seiner wäſsrigen Lösung sind die Kaliumkationen $K^{\cdot}$, die (stets dreiwertigen) Aluminiumkationen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und die Sulfatanionen $(SO_4)''$ nachweisbar. An die Stelle des Kaliums kann auch ein anderes Alkalimetall und die Ammoniumgruppe NH_4, an die Stelle des Aluminiums eines der dreiwertigen Atome des Eisens, Chroms und Mangans treten. Diesen verschiedenen Alaunen kommt demnach die allgemeine Formel $\overset{I}{M}\overset{III}{M}(SO_4)_2 + 12 H_2O$ zu. Die bloſse Bezeichnung Alaun bedeutet den Kalium-Aluminium-Alaun.

Der Alaun schmilzt schon bei 92° in seinem Krystallwasser. Letztres ntweicht allmählich von 100° an, wobei sich die Salzmasse aufbläht, und enn es gänzlich ausgetrieben ist, so geht auch Schwefeltrioxyd fort, während

ein basisches Salz, gebrannter Alaun genannt, als poröse Masse zurü
bleibt. Von dieser Eigenschaft des Alauns wird seit Jahrhunderten im Feu
löschwesen Gebrauch gemacht. Man warf früher Fässer, die mit Al
pulver gefüllt waren und in der Mitte eine mit einer Zündschnur verseh
Ladung Schiefspulver enthielten, nach dem Anzünden der Zündschnur in
Feuer. Infolge der Explosion wurde der Alaun auf die brennenden Ma
gestreut; er schmolz, umgab dieselben mit einem Überzug, welcher die
fernhielt, und entwickelte Gase, welche die Flammen erstickten. Noch h
benutzt man den Alaun vermischt mit den ähnlich wirkenden Ammoniumsal
um die Löschwirkung des Wassers, in welchem diese Löschpulvermischu
gelöst werden, zu erhöhen.[1])

Die Aluminiumbase $Al(OH)_3$ scheidet sich als weifser, volumin
Niederschlag aus einer Aluminiumsulfat- oder Alaunlösung ab, wenn diese
Ammoniumhydroxyd versetzt werden:

$$Al_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}(SO_4)_3^{'''''' } + 6(NH_4)^{\cdot}(OH)' = 3(NH_4)_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2Al(OH)_3.$$

Sie ist im frischen Zustand in Säuren leicht löslich. In der Hitze geht
in das Oxyd Al_2O_3 über, welches das Wasser nicht wieder aufzunehmen
mag. Das weiche, poröse Aluminiumoxyd ist, wie die Kiesel-, Kalk-
Bittererde (SiO_2, CaO und MgO), weder in hohen Hitzegraden schmel
noch durch Wasserstoff oder Kohlenstoff reduzierbar und heifst Tone
Nur im elektrischen Ofen läfst es sich verflüssigen und ist dann nach
Abkühlen so hart wie das in der Natur vorkommende Aluminiumo
Letzteres ist in der Form des feinkörnigen und undurchsichtigen Koru
als das unter dem Namen Schmirgel bekannte Schleifmittel in Anwend
während die durchsichtigen Krystalle des blauen Saphirs und des r
Rubins nächst dem Diamanten die wertvollsten und härtesten Edels
darstellen (Zapfenlager der Taschenuhren).

Das Aluminiumhydroxyd ist eine schwache Base. Mit der Kohlens
vermag sie Salze nicht mehr zu bilden, denn sie fällt aus Aluminiumsalzlösu
auf Zusatz einer Sodalösung, wobei Kohlendioxyd entweicht, aus:

$$Al_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}(SO_4)_3^{''''''} + 3Na_2^{\cdot\cdot}(CO_3)'' + 3H_2O = 3Na_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2Al(OH)_3 + 3($$

Wegen der geringen Basizität des Aluminiumhydroxyds reagieren die Lösu
der Aluminiumsalze sauer. Ist die Säure der letzteren ebenfalls schwach
flüchtig, so scheidet sich aus der Salzlösung die Base leicht von selbst
Dies ist der Fall beim Aluminiumacetat, dessen Lösung man frisch
stellt, indem man Lösungen von Alaun und Bleiacetat in äquivalenten Me
vermischt. Wollene Stoffe werden durch Eintauchen in eine Aluminiumac

1) Gardinen und Kleider werden, namentlich für Theaterzwecke, durch Eintau
in Lösungen von Alaun, Natriumwolframat und Natriumphosphat f
sicher gemacht, insofern infolge der leichten Schmelzbarkeit dieser Salze dem Un
greifen der Flammen vorgebeugt wird. Die bei Bränden in geschlossenen Rä
angewendeten Feuerlöschdosen enthalten in Kuchenform ein Gemisch von
Kaliumsalpeter, 30% Schwefel und 4% Kohle und wirken beim Abbrennen durc
Entwicklung grofser Mengen Schwefeldioxyd.

sung und Trocknen an der Luft *wasserdicht* gemacht, weil die freiwerdende Aluminiumbase die Poren des Gewebes verschliefst.

Die Aluminiumbase hat ein hohes Absorptionsvermögen für Lösungen solcher organischer Farbstoffe, welche sauren Charakters sind. Sie bildet mit ihnen unlösliche, gefärbte Verbindungen. Dieselben heifsen *Farblacke*[1]) und werden im trocknen Zustand, wie die Mineralfarben Zinnober, Bleiweifs etc., mit Firnis zu Malerfarben verrieben. Vermischt man eine Aluminiumsulfatlösung mit alkoholischer Alizarinlösung oder wäfsriger Blauholz- oder Cochenillelösung, fügt in genügender Menge Sodalösung hinzu und filtriert, so ergibt sich ein farbloses Filtrat, während auf dem Filter roter Farblack zurückbleibt. Auf diesen Erscheinungen beruht ferner die Verwendung der Aluminiumsalze als *Beizmittel in der Färberei* (S. 200). Man erhitze versuchsweise 100 g weifse Wolle 20 Minuten in 500 ccm Wasser, welchem 0,07 g Eosin, das rote Kaliumsalz einer organischen Säure, hinzugesetzt sind; die Wolle nimmt nur wenig von dem Farbstoff auf, und dieser läfst sich im Wasser wieder auswaschen. Bringt man aber die Wolle von neuem in die Farbstofflösung, nachdem man in letztrer noch 1 g Alaun gelöst hat, so wird beim Kochen die Lösung allmählich ganz entfärbt; die unlösliche Verbindung des Farbstoffs mit dem Aluminiumhydroxyd hat sich nunmehr in der Faser so fest niedergeschlagen, dafs die Wolle beim Waschen keinen Farbstoff mehr abgibt.[2])

Ferner wirkt die Aluminiumbase in der *Weifsgerberei*, welche die Bereitung des Leders für Glacéhandschuhe aus den Häuten junger Ziegen und Lämmer zum Zweck hat, als *Gerbstoff*, gerade so wie es die aus der Eichenrinde oder dem argentinischen Quebrachoholz extrahierte Gerbsäure in der *Lohgerberei tut*. Die Tierhäute können zwar durch Austrocknen vor Fäulnis geschützt werden, bleiben aber dann hart und brüchig. Um sie in das geschmeidige Leder überzuführen, müssen sie gegerbt werden, d. h. es *mufs zwischen den Fasern der Tierhaut ein Gerbstoff abgelagert werden*, der das Zusammenkleben der Fasern dauernd verhindert. Dies erreicht man in der Weifsgerberei, indem man die Häute nach dem Enthaaren in einer schwach sauren Flüssigkeit aufquellen läfst, dann in einer mit Kochsalz versetzten Alaunlösung badet und schliefslich nach dem Trocknen mit Fett einreibt.

Auch dient das Aluminiumsulfat zum *Leimen des Papiers*, wodurch dieses so zubereitet wird, dafs im Gegensatz zum Fliefs- und Löschpapier Tinte und Wasserfarben auf dem Papier nicht „*auslaufen*". Zu diesem Zweck mischt man dem Papierbrei eine Lösung von harzsaurem Natrium bei (erhalten durch Kochen von Kolophonium in Natronlauge) und fügt ihm dann Aluminium-

1) Die Farblacke sind nicht zu verwechseln mit den zum Lackieren verwendeten Lacken, welche durch Auflösen von Harzen in flüchtigen Lösungsmitteln (Alkohol, Terpentinöl) erhalten werden.

2) Allgemein sei bemerkt, dafs die in der Färberei gebrauchten Beizen sehr verschiedener Art sind und sich, aufser nach der Natur der Faser, nach dem chemischen Charakter des zu fixierenden Farbstoffs richten müssen. Für saure Farbstoffe dienen die Alaune, für basische Farbstoffe, z. B. Fuchsin, dienen saure Beizen, z. B. Gerbsäure. Auch hat man in neuerer Zeit Farbstoffe dargestellt, die ohne Anwendung einer Beize auf der Baumwollfaser direkt niedergeschlagen werden. Solche Farbstoffe heifsen *substantive* im Gegensatz zu den *adjektiven*, die der Beizen bedürfen.

sulfatlösung hinzu. Das sich ausscheidende gallertartige, harzsaure Aluminium verklebt die Papierfasern, wenn aus dem Papierbrei der Bogen hergestellt und dieser mittels Walzen geglättet wird.

Von den sonstigen Aluminiumverbindungen seien noch hervorgehoben: der nur in Grönland in gröfseren Lagern sich findende Kryolith $Na_3 AlFl_6$, der das Natriumsalz der Aluminiumfluorwasserstoffsäure ist, ferner der als Edelstein geschätzte, infolge eines Kupfergehalts blaue, aber undurchsichtige Türkis $Al_2 PO_4 (OH)_3 + H_2O$, sowie endlich der in Tibet und Sibirien vorkommende Lasurstein, der im gepulverten und geschlämmten Zustand als blaue Malerfarbe lange Zeit eine Bedeutung hatte. Seit der Mitte des 19. Jahrhunderts stellt man einen mit diesem Farbstoff wahrscheinlich identischen, Ultramarin genannten Stoff fabrikmäfsig dar, indem man ein inniges Gemisch von Kaolin, Soda, Schwefel und Kohle in verschlossenen Tiegeln bis zu heller Rotglut erhitzt, sehr langsam abkühlen läfst und das Glühprodukt nafs mahlt und schlämmt. Das luft- und lichtbeständige, nicht giftige Ultramarin dient jetzt zum Bläuen der Wäsche, besonders aber als Wasserfarbe im Tapetendruck und in der Zimmermalerei. Die Tatsache, dafs es in Berührung mit Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff sich zersetzt, deutet darauf hin, dafs in diesem Stoff der Schwefel direkt an ein Metall gebunden ist. Man schreibt ihm die Formel $4 NaAlSiO_4 + Na_2 S_2$ zu. In Europa wurden im Jahre 1890 annähernd 13000 t Ultramarin im Werte von etwa $16^1/_2$ Mill. M. gewonnen. Daran war Deutschland mit 60 % beteiligt.

Die Aluminiumbase wird aus einer Aluminiumsulfatlösung nicht blofs durch Ammoniumhydroxyd, sondern auch durch Kali- oder Natronlauge gefällt. Aber im Überschufs dieser Fällungsmittel löst sie sich wieder auf:

$$Al(OH)_3 + Na^{\cdot}(OH)' = Na^{\cdot}(AlO_2)' + 2H_2O.$$

Es entsteht ein Natriumaluminat $Na(AlO_2)$, ein Zeichen, dafs sich die Base $AlO(OH)$ starken Basen gegenüber als Säure $H(AlO_2)$ mit dem Anion $(AlO_2)'$ verhält. Indessen so schwach die Base ist, so schwach ist auch diese Säure, denn schon beim Durchleiten von Kohlendioxyd durch die Natriumaluminatlösung fällt die Aluminiumbase wieder aus:

$$2Na^{\cdot}(AlO_2)' + CO_2 + H_2O = Na_2^{\cdot\cdot}(CO_3)'' + 2Al(OH)_3.$$

Der an mehreren Stellen in grofsen Mengen in der Natur gefundene, zuerst bei der südfranzösischen Stadt Les Beaux entdeckte, rötliche, erdige Beauxit ist wahrscheinlich als das Ferrialuminat $Fe_4(Al_2O_5)_3$ aufzufassen. Er ist vermutlich durch Verwitterung des Basalts entstanden. Im grofsen wird er auf reines Aluminiumoxyd verarbeitet. Zu diesem Zweck wird er in Pulverform mit calcinierter Soda in Flammöfen bis zu heller Rotglut erhitzt:

$$Fe_4(Al_2O_5)_3 + 3Na_2CO_3 = 2Fe_2O_3 + 6NaAlO_2 + 3CO_2.$$

Das Glühprodukt liefert beim Auslaugen eine Natriumaluminatlösung, aus welcher durch Kohlendioxyd die Aluminiumbase gefällt wird, die beim Glühen reines Aluminiumoxyd hinterläfst.

Das so hergestellte Aluminiumoxyd dient zur fabrikmäfsigen Gewinnung des Aluminiums. Hierzu ist wegen der sehr hohen Bildungswärme des Oxyds, welche diejenige des Magnesiumoxyds (S. 246) noch wei

übertrifft (man schätzt sie auf 392 000 cal), die Zufuhr großer Energiemengen erforderlich. Am besten hat sich die elektrolytische Methode bewährt, die seit dem Jahre 1890 betrieben wird, und zwar in solchen Gegenden (Neuhausen am Rheinfall), wo genügende Wasserkräfte zur Erzeugung der Elektrizität disponibel sind.

Fig. 211 stellt einen geeigneten Ofen dar. A ist ein mit Holzkohle ausgefütterter Eisenmantel, an dessen Boden die Metallkathode B angebracht ist. Als Anode dient der Kohleblock C. Zunächst wird mittels eines Stroms von etwa 12000 Amp. ein Quantum Kryolith geschmolzen. Dann fügt man portionsweise Aluminiumoxyd hinzu, welches sich in der als Flußmittel wirkenden Kryolithschmelze verflüssigt und durch den Strom in seine Elemente zerlegt wird. Der Sauerstoff oxydiert die Kohleanode zu Kohlenoxyd, dessen Flammen an der Ofenöffnung erscheinen, das einzige, was man außen von der Arbeit der gewaltigen Energiemengen wahrnimmt. Das Aluminium sammelt sich am Boden des Ofens an und wird von Zeit zu Zeit aus der Abstichöffnung abgelassen.

Die Weltproduktion des Aluminiums ist in stetem Wachsen, und der Preis in stetem Sinken begriffen. Während es im Jahre 1855, wo es auf der Pariser Ausstellung als „das Silber des Tons" großes Aufsehen erregte, pro kg 1000 M. kostete, betrug der Preis im Jahre 1890 nur 14 M. und im Jahre 1900 bloß noch 2 M., so daß es jetzt dem Volumen nach billiger als Messing ist. Insgesamt wurden im Jahre 1900 7740 t im Werte von 15½ Mill. M. erzeugt. Davon lieferte die Union 42%, die Schweiz 32,3%, Frankreich 19,4% und England 6,4%.

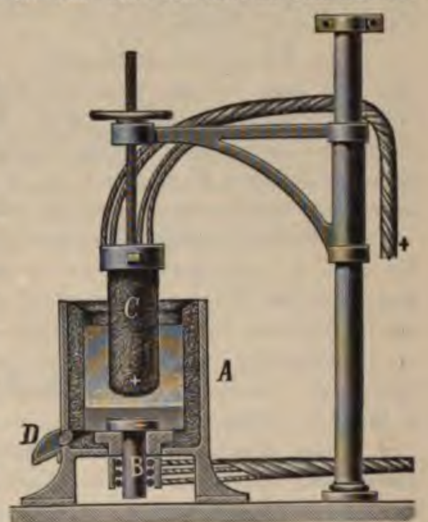


Fig. 211.
Elektrischer Ofen zur Aluminiumgewinnung.

Eigenschaften des Aluminiums. Die Farbe des polierten Aluminiums zeigt einen Stich ins Blaue, während mattierte Oberflächen rein weiß erscheinen. Glocken aus Aluminium haben einen vollen Klang. Das Metall schmilzt bei 700°, ist aber zur Herstellung von Gußwaren nicht dünnflüssig genug. Dagegen ist es fast so geschmeidig wie Silber, denn es läßt sich walzen und sogar zu sehr dünner Folie, welche die Silberfolie mehr und mehr verdrängt, ausschlagen; es läßt sich bis zu dem feinsten Filigrandraht ziehen, ferner prägen und pressen, wobei es die Reliefs mit großer Schärfe wiedergibt. Sehr auffallend ist sein geringes spezifisches Gewicht, welches zwischen 2,64 und 2,7 je nach der Bearbeitung schwankt. Aluminium ist daher nur ein viertel so schwer als Silber und macht deshalb den Eindruck versilberten Holzes. Dennoch gibt es in der Härte und Festigkeit den gewöhnlich gebrauchten Metallen außer dem Stahl nichts nach. Im gegossenen Zustand ist es so fest wie Gußeisen (10 bis 12 kg pro qmm), im gezogenen so fest wie eine gute Bronze (27 kg pro qmm). Seine spezifische Wärme ist viermal so groß wie die des Silbers. Seine elektrische Leitfähigkeit übertrifft die des Eisens um das Vierfache.

An der Luft überzieht sich das Aluminium mit einem dünnen Oxydhäutchen,

welches den Glanz etwas beeinträchtigt. Dagegen ist es gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich (S. 121) und zeichnet sich hierin vorteilhaft vor dem Silber aus. Von der Salpetersäure wird es nicht angegriffen. Verdünnte Schwefelsäure löst Aluminium viel langsamer als Zink und Eisen, Essigsäure nur wenig auf. Wohl aber geht es in der Salzsäure und den Alkalibasen in Lösung:

$$2\,Al + 2\,Na^{\cdot}(OH)' + 2\,H_2O = 2\,Na^{\cdot}(Al\,O_2)' + 3\,H_2.$$

Demnach finden sich im Aluminium in gewissem Grade die mechanischen Vorzüge der Gebrauchsmetalle mit der Beständigkeit der edleren Metalle vereinigt, während es noch vor allen diesen durch seine geringe Schwere bevorzugt ist. Hieraus ergibt sich seine mannigfache Verwendung im Kunstgewerbe, ferner zur Anfertigung verschiedener Gebrauchsartikel, chirurgischer Instrumente, der Kochgeschirre, Feldflaschen etc.

Dem Mangel des Aluminiums, daſs es sich nicht gut gieſsen und polieren läſst und beim Hobeln, Drehen und Feilen die Schneiden der Werkzeuge umhüllt, wie wenn sie stumpf wären, hat man durch Legieren mit 6 bis 30 % Magnesium abgeholfen. Diese Legierungen heiſsen Magnalium. Enthalten sie einen höheren Prozentsatz an Magnesium, so besitzen sie eine besonders hohe Politurfähigkeit und werden deshalb zu Metallspiegeln verarbeitet.

Besondere Vorzüge haben die Legierungen des Aluminiums mit dem Kupfer, die man Aluminiumbronzen nennt. Werden 5 bis 8 % Aluminium in geschmolzenes Kupfer eingetaucht, so ergeben sich leicht gieſsbare Bronzen, die im polierten Zustand hinsichtlich des Glanzes dem Golde nahe kommen und in mechanischer und chemischer Widerstandsfähigkeit alle andern Kupferlegierungen übertreffen. Auch die Eigenschaften des Messings werden durch 3 bis 4 % Aluminium wesentlich verbessert (Aluminiummessing).

Bloſses Kupfer läſst sich nicht gieſsen, weil der Guſs infolge der Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft blasig wird. Fügt man aber dem geschmolzenen Kupfer kleine Mengen von Aluminium hinzu, von denen schon geringe Bruchteile eines Prozents ausreichen, so wird das Guſsstück dicht, ist gut streckbar und zeigt eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit. Ähnlich wirken minimale Mengen von Aluminium, wenn sie dem in die Form gegossenen Stahl beigemischt werden. In diesen Fällen macht sich das auſserordentliche Bestreben des Aluminiums geltend, sich in hohen Temperaturen mit gröſster Lebhaftigkeit mit Sauerstoff zu verbinden. Diese hohe chemische Aktivität entfaltet das Aluminium besonders im Zustand feiner Verteilung. Wegen des reichen Energieinhalts, der im Aluminium während der Elektrolyse seines Oxyds aufgespeichert ist, eignet sich das Aluminiumpulver zur Reduktion vieler Metalloxyde, aus denen man die Metalle in geschmolzener Form bisher nur sehr schwer und in nur kleinen Mengen gewinnen konnte. Von der erst wenige Jahre bestehenden Thermoindustrie werden auf Grund dieser Eigenschaft des Aluminiums zentnerschwere Blöcke der Metalle Mangan und Chrom von tadelloser Reinheit in wenigen Minuten erzeugt.

Zur Demonstration dieses Verfahrens mische man 4 g trocknes Aluminiumpulver mit 12 g trocknem Eisenoxyd, drücke dieses Gemisch in einen dickwandigen Tontiegel,

stecke in dasselbe ein oben umgebogenes Stückchen Magnesiumband und zünde letzteres mit einem Streichholz an. Unter Funkensprühen erfolgt eine nur wenige Sekunden dauernde lebhafte Reaktion. Aus dem Tiegel läfst sich das flüssige Eisen ausgiefsen und als solches mittels eines Magneten feststellen.

Im Anschlufs an das Aluminium sei erwähnt, dafs noch eine ganze Reihe seltenerer, zumeist in norwegischen Erzen entdeckter Metalle existiert, deren Oxyde auch den Charakter der Erden haben (Edelerden), aber in ihrem chemischen Verhalten mehr oder weniger von der Tonerde abweichen. Hervorzuheben sind einerseits das Skandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium, anderseits Gallium, Indium und Thallium.

Ferner mögen hier angeschlossen werden das Cer, welches in seinen Oxyden Ce_2O_3 und CeO_2 drei- bezw. vierwertig ist, und das nur vierwertig auftretende Thor, dessen Oxyd die Formel ThO_2 hat. Ein besondrer Zweig der chemischen Industrie beschäftigt sich damit, die Nitrate dieser Metalle für die Fabrikation der Glühstrümpfe des Auerlichts aus dem Monazitsande, welcher aus Brasilien und Nord-Karolina eingeführt wird, zu gewinnen (S. 201).

Aufgaben:

187. Ein eisenhaltiges Aluminiumsulfat wird mit 60,26 g einer 10prozentigen Ammoniaklösung gefällt. Beim Glühen des Niederschlags bleibt ein Rückstand von 8,99 g. Wieviel Prozent Eisenoxyd und Aluminiumoxyd sind im Rückstand?

188. Werden 0,5 g Aluminium in Salzsäure gelöst, so werden bei 16° und 755 mm Barometerstand 670,6 ccm Wasserstoff über Wasser aufgefangen. Welches ist das Äquivalentgewicht und das Atomgewicht des Aluminiums, wenn dessen spezifische Wärme zu 0,214 gefunden ist?

---

b. Schwere Metalle.

V. Gruppe des Bleis.

§ 69.

Das Blei, Plumbum, Pb = 206,9.

Das Blei ist eins von den Metallen, welche schon im frühsten Altertum in Gebrauch waren. Den Griechen bot das Laurionbergland, den Römern die Pyrenäen-Halbinsel in grofsen Mengen bleireiche Erze dar, aus denen man aufser dem Blei auch Silber gewann. Spanien gehört noch heute zu den Blei produzierenden Ländern und nimmt unter ihnen sogar die zweite Stelle ein.

Verhüttung der Bleierze. Für die Bleigewinnung kommt fast ausschliefslich der Bleiglanz PbS in Betracht, ein meist in Gängen der Gebirge auftretendes Erz, welches schon den Glanz und die Farbe des Bleis zeigt, sich aber von diesem durch seine krystallinische Struktur und seine Sprödigkeit unterscheidet. Die hüttenmännische Verarbeitung dieses Erzes würde wenig Schwierigkeiten machen, wenn es immer rein genug wäre. Durch Röstung liefse sich das Sulfid in das Oxyd, und dieses ohne grofsen Aufwand von Energie durch Reduktion mit Kohle in das Metall überführen. Gelingt doch der Versuch, einen Bleiregulus zu erhalten, sehr leicht, wenn man die mittels Stärkekleister geformten Bleioxydkugeln mit grobem Kohlepulver überschichtet

und in einem bedeckten Porzellantiegel über der Flamme des Bunsenbre
erhitzt.

Aber die vielen Beimengungen von Arsen, Antimon, Zinn, Eisen, K
Silber und Gold, die den Bleierzen anhaften, namentlich auch den deut
selbst wenn sie noch so sorgfältig aufbereitet sind (S. 197), erschwere
Ausbringung eines reinen Bleis und machen die hüttenmännischen Pr
deshalb besonders kompliziert, weil es die Ökonomie verlangt, auch die m
jener beigemengten Metalle zu gute zu machen.

Im folgenden sei das Verfahren der Muldener Hütte beschrieb
welcher seit Jahrhunderten die Bleierze des Erzgebirges aus der Umg
Freibergs verhüttet werden.

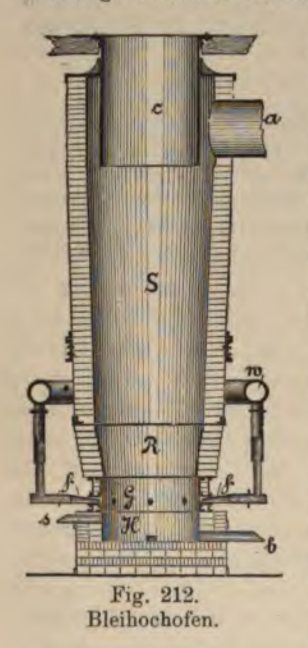


Fig. 212.
Bleihochofen.

Man röstet die gepochten Erze in einem
Flammofen, wobei man sie entgegen der Ri
der Flammen allmählich nach der Feuerbrück
fortschaufelt. Das als Trioxyd gröſstenteils
weichende Arsen schlägt sich in langen, a
Ofen sich anschlieſsenden Flugstaubkammern
wird zeitweise daraus entfernt und auf versch
Arsenpräparate verarbeitet (s. § 41). Das jene
mern passierende Schwefeldioxyd wird nach de
lischen Verfahren in Schwefelsäure verwandelt.
Röstgut, welches den Ofen in geschmolzener
verläſst, enthält das Blei zum gröſsten Teil als
PbO, zum geringeren als Sulfat $PbSO_4$ und
sowie endlich als unverändertes Sulfid. Das
ist darin in der Form des Sulfürs Cu_2S vorh

Ein passendes Gemisch des in grobe
zerschlagenen Röstguts mit abgeröstetem, auch
führendem Eisenkies, mit Koks und den fü
Schlackenbildung notwendigen Zuschlägen wird
Bleihochofen niedergeschmolzen. Dieser i
zylindrisches, etwa 8 m hohes Gemäuer (Fig. 2
Längsschnitt). Nachdem er mit Holz und Koks
der durch die ringförmige Windleitung w und durch die 8 bis 12 Düsen f
preſste Luft, die man den Wind nennt, vorgewärmt ist, wird er im obere
Gicht genannten Teil durch den Fülltrichter c mit jenem Gemisch, welche
und nach durch den Schacht S in das heiſse Reaktionsgebiet hinabgleitet, peri
beschickt und bleibt nun monate- und jahrelang in ununterbrochenem B
Fortwährend pressen Pumpen durch w und f Luft ein, deren Sauerst
Reaktionen einleitet, während das Gemisch von Stickstoff mit Oxyd
Kohlenstoffs unter der Bezeichnung der Gichtgase durch a abzieht.
den Düsen im heiſsesten Ofenteil G verbrennt der Koks zu Kohlen
Indem dieses aufwärts steigt, bildet es mit den glühenden Koksmassen K
oxyd, welches in der Rast R das Bleioxyd zu Blei, das Bleisulfat zu
und das Eisenoxyd Fe_2O_3 des gerösteten Eisenkieses zu Eisenoxydul FeO
ziert. Letzteres entschwefelt das Bleisulfid und scheidet auch au

Bleisilikat das Blei aus. Das Kupfersulfür dagegen bleibt wegen der hohen Verwandtschaft des Kupfers zum Schwefel in der nicht sehr hohen Hitze des Ofens unverändert. Die Kieselsäure geht mit dem Kalkzuschlag und einem Teil des Eisens in die Schlacke über, welche bei s beständig abfließt. Die schweren, metallreichen Massen sammeln sich im unteren Gestellteil H an und werden 3 bis 4 mal täglich durch den Bleistich b in eine Mulde abgelassen. Hier erstarrt an der Oberfläche zu einer zusammenhängenden Schicht zunächst der aus 30 bis 40 % Kupfer, ferner aus Blei, Eisen und Schwefel bestehende Bleistein. Er wird von dem flüssigen Blei abgehoben und für sich wie ein Kupfererz weiter behandelt. Das Blei wird in Barren gegossen.

Dieses Rohblei wird zunächst ausgesaigert. Zu diesem Zweck wird es auf dem geneigten Herd eines Flammofens bei niedriger Temperatur eingeschmolzen. Während die Saigerdörner, nämlich schwerer schmelzbare Gemische aus Kupfer und Blei, die noch den letzten Rest des Schwefels festhalten, auf der Herdsohle zurückbleiben, fließt das Blei aus dem Ofen ab. Es gelangt in einen zweiten Flammofen. In diesem werden unter dem Einfluß besonders zugeleiteter Luft die Elemente Zinn, Arsen und Antimon so stark oxydiert, daß der Reihe nach das Stannat, Arsenat und Antimonat des Bleis entstehen. Letztere werden von der Oberfläche des geschmolzenen Bleis abgezogen. Durch reduzierendes Schmelzen wird das erstere zu Zinnblei, das letztere zu Antimonblei verarbeitet.

Das so geläuterte Rohblei enthält noch Wismut, Kupfer, Silber und Gold. Obwohl der Gehalt an Silber etwa nur 0,03 % beträgt, und der Goldgehalt noch weit geringer ist, so stammt doch das meiste, im Deutschen Reiche produzierte Silber aus jenem Blei. Zur Gewinnung der Edelmetalle werden diese zunächst in einem Teile des Bleis, den man Reichblei nennt, konzentriert. Nach dem Konzentrationsverfahren von Pattinson schmilzt man das geläuterte Rohblei in großen, gußeisernen Kesseln ein und kühlt die Schmelze bis auf einen bestimmten Temperaturgrad ab. Es scheiden sich dann, ebenso wie aus einer verdünnten wäßrigen Salzlösung zuerst reines Eis gefriert, am Kesselboden krystallinische Massen silberärmeren Bleis aus, welche mittels durchlochter Kellen aus der Schmelze geschöpft werden. Durch Wiederholung dieser Krystallisationen erhält man einerseits ein Reichblei mit 2 bis 3 % Silber, mit Gold und Wismut, anderseits ein weiches Armblei mit nur 0,001 % Silber. Letzteres geht als Weichblei in den Handel. — Nach dem Konzentrationsverfahren von Parkes wird das geläuterte Rohblei in einem gußeisernen Kessel bis über die Schmelzhitze des Zinks eingeschmolzen. Alsdann rührt man in das Metallbad 2 % Zink hinein. Letzteres legiert sich mit dem Kupfer und den Edelmetallen leichter als das Blei, mit diesem aber nur in geringem Grade; es verhält sich also zu dem die Spuren der Edelmetalle enthaltenden Blei wie der Schwefelkohlenstoff zu einer wäßrigen Lösung des Jods. Daher steigt während des Abkühlens des Bleibades der Zinkschaum an die Oberfläche, nämlich ein Gemisch aus Blei und Zink, welches außer dem Kupfer die Edelmetalle bis auf 0,0002 %, die nebst dem Wismut im Armblei verbleiben, mit sich führt. In letzterem bleiben auch noch 0,5 % Zink zurück, welche durch Einblasen von Wasserdampf als Zinkoxyd (S. 247) entfernt werden, ehe das Armblei in den Handel geht. Aus

dem Zinkschaum wird das Zink durch Destillation wiedergewonnen, der R stand ist Reichblei.

Das Reichblei wird auf dem Treibherd abgetrieben (Fig. 2 Dieser ist ein Flammofen. A ist die Herdsohle, die mit einer Schicht m Mergel, welcher von geschmolzenem Blei wenig angegriffen wird, ausgesta ist. B ist das mittels eines Krahns abhebbare, haubenförmige Ofengew und C ist die Feuerung. Ist durch die Arbeitstür D das Reichblei auf Herd gebracht, so wird es zunächst geschmolzen, wobei sich der letzte des Arsens und Antimons zu dem Arsenat bezw. Antimonat des Bleis, w abgezogen werden, oxydiert. Hierauf wird durch die Düsen a Luft au geschmolzene Bleimasse geblasen. Nunmehr oxydiert sich nach und nach ganze Blei nebst noch vorhandenem Kupfer. In geschmolzenem Zustand f das Bleioxyd aus einer mehr und mehr zu vertiefenden Rinne ab und ers zu der Bleiglätte genannten Masse E. Der erste, reinere Anteil ders wird zu einem gelbroten Pulver gemahlen und gelangt so in den Handel. dann abfließende, Silber führende Glätte wird den Hochofenchargen zugeg Die letzte Glätte des durch Pa sonieren konzentrierten Reich enthält das Wismut und wird dieses Metall verarbeitet (S. In dem Moment, wo auf dem die Glätteschicht schließlich zerr wird die spiegelnde Oberfläche geschmolzenen Silbers sichtbar (berblick). Letzteres wird Wasser abgelöscht und unter Namen Blicksilber mit e Gehalt von 95 bis 98 % Silbe die Goldscheideanstalt abgegeben. Hier wird es durch Kochen mit konzent ter Schwefelsäure, welche das Gold in Pulverform zurückläßt, zu Silbers gelöst. Aus dieser mit Wasser verdünnten Lösung fällt man das Silber mi des Eisens aus; der Silberschlamm wird eingeschmolzen und verläßt als F silber die Hütte. Das Goldpulver wird zu Feingold raffiniert.

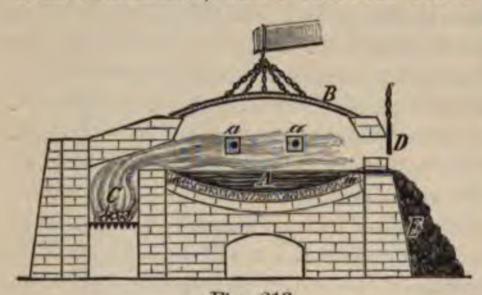


Fig. 213.
Deutscher Treibherd.

Eigenschaften des Bleis. Auf frischer Fläche zeigt das Blei bläulichweiße Farbe und starken Metallglanz. Es ist sehr weich, so daß sich mit dem Messer leicht schneiden läßt und auf dem Papier abfärbt (stifte). Im kalten Zustand ist es so bildsam wie kein anderes Metall. kann es sehr oft hin und her biegen, ohne daß es bricht; man kann e Röhren pressen und zu Platten, selbst bis zu dünner Folie (Verpackungsmate walzen. Indessen läßt sich wegen der geringen, pro qmm nur 2 kg betrage Festigkeit der Bleidraht höchstens bis zu einer Dicke von 1 mm herste Das Blei schmilzt schon bei 335° und wird deshalb gebraucht, um die bindungsstellen der eisernen Gasleitungsröhren dicht zu machen. In der W glut verflüchtigt es sich zu einem Dampf, welcher giftig ist. Das Blei ist schwer, denn sein spezifisches Gewicht ist 11,35. Man fertigt daher aus Flintenkugeln und Flintenschrot. Zur Fabrikation des letzteren fügt man

geschmolzenen Blei 0,5 % Arsen zu (S. 147), gieſst es durch ein eisernes Sieb, läſst die Tropfen durch eine 8 bis 15 m hohe Luftschicht in Wasser fallen, sortiert die Körner und poliert sie in rotierenden, etwas Graphit enthaltenden Trommeln.

An der Luft verliert das Blei seinen Glanz sehr bald, indem es sich mit einer grauen Oxydschicht, wahrscheinlich Pb_2O, überzieht, aber nur oberflächlich, denn diese Schicht haftet sehr fest und schützt das Metall vor weiterer Oxydation. Daher eignet sich das Blei wie das Zink als Bedachungsmaterial. In groſsen Mengen wird es ferner zur Umhüllung elektrischer Kabel gebraucht. Gegen weiches Wasser ist es nicht unempfindlich. Taucht man einen blanken Bleistreifen in destilliertes Wasser, so bildet sich schon nach wenigen Minuten soviel des weiſsen, etwas löslichen Hydroxyds $Pb(OH)_2$, daſs ein Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser durch die eintretende Bräunung einen Bleigehalt anzeigt:

$$2\,Pb + O_2 + 2\,H_2O = 2\,Pb(OH)_2.$$

Im allgemeinen jedoch dürfen Bleiröhren für Wasserleitungszwecke, ohne daſs sie das Wasser nachteilig beeinflussen, angewendet werden; denn das natürliche Wasser enthält in der Regel genügende Mengen von Sulfaten in Lösung, um an der Innenwand der Bleiröhren die Entstehung einer fest haftenden Schicht des unlöslichen Bleisulfats zu veranlassen. Von Schwefelsäure und Salzsäure wird das Blei bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig angegriffen. Hiervon wird in der chemischen Industrie zur Herstellung von Pfannen, Hähnen, Krystallisierbottichen und besonders zum Aufbau der Bleikammern Gebrauch gemacht. Dagegen löst sich das Blei in warmer, verdünnter Salpetersäure unter Bildung des in Form wasserfreier Krystalle sich ausscheidenden Nitrats $Pb(NO_3)_2$ leicht auf. Auch in organischen Säuren, namentlich Essigsäure, ferner in Kreosot enthaltendem Teer, in oxydiertem Terpentinöl etc. wird es unter der Mitwirkung der Luft in erheblichen Mengen gelöst. Es ist gefährlich, Speisen von Geschirren aus bleihaltigen Legierungen zu genieſsen. Denn nicht allein der Bleistaub und Bleidampf, sondern alle Bleiverbindungen, mögen sie löslich oder unlöslich sein, erzeugen Bleikolik (Darmkrämpfe) und wirken sehr oft tödlich.

Von den in der Praxis angewendeten Bleilegierungen sind solche mit Zinn und Antimon, namentlich das Britanniametall, das Letternmetall und das Weichlot hervorzuheben (S. 151 und 198).

Infolge der vielfachen Benutzung des Bleis folgt dasselbe nach der Menge seiner Produktion gleich hinter dem Eisen. Im Jahre 1900 wurden insgesamt 810 000 t im Werte von 274 Mill. M. erzeugt, und zwar von der Union 28 %, von Spanien 20 %, vom Deutschen Reich 15 % und von Mexiko und Australien je 11 %. Die Produktion der übrigen Länder ist weniger bedeutend. Das Deutsche Reich muſste noch 50 000 t Blei importieren, um seinen Bedarf in der Akkumulatoren- und Kabelfabrikation zu decken.

Verbindungen des Bleis. Von den löslichen Bleisalzen ist das Acetat, das Salz der Essigsäure $H(C_2H_3O_2)$, das gebräuchlichste. Man gewinnt es durch Lösen der gemahlenen Bleiglätte in Essigsäure in Form langer, leicht verwitternder, farbloser Prismen von der Zusammensetzung $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,H_2O$. Wegen seines süſslichen Geschmacks heiſst es auch Bleizucker. Seine

wäſsrige Lösung, in welcher die zweiwertigen Kationen $Pb^{\cdot\cdot}$ vorhanden sind, vermag in der Hitze noch Bleioxyd aufzunehmen. Es entsteht dann das basische Acetat $Pb(C_2H_3O_2)(OH)$, dessen verdünnte Lösung unter dem Namen Bleiessig oder Bleiwasser äuſserlich gegen Entzündungen verwendet wird.

Salzsäure oder eine Chloridlösung fällen aus der Bleiacetatlösung weiſses, krystallinisches Bleichlorid $PbCl_2$, welches in kaltem Wasser etwas, in heiſsem Wasser mehr löslich ist.

Verdünnte Schwefelsäure oder die Lösung eines Sulfats schlagen aus der Bleiacetatlösung weiſses Bleisulfat $PbSO_4$ nieder. Insofern ist das Blei dem Baryum ähnlich. Jedoch ist das Sulfat des Bleis in Ammoniumtartrat löslich, das des Baryums nicht. Auch in konzentrierter Schwefelsäure ist das Bleisulfat etwas löslich, und daher bildet sich beim Verdünnen der rohen Schwefelsäure stets ein Niederschlag von Bleisulfat. Die in der Färberei und Wollstoffimprägnierung vorzunehmende Überführung des Aluminiumsulfats in das Acetat mittels des Bleizuckers wurde bereits S. 254 erwähnt.

Die Bleiacetatlösung gibt ferner mit einer Lösung des gelben Kaliumchromats K_2CrO_4 einen gelben Niederschlag von Bleichromat $PbCrO_4$, welches unter der Bezeichnung Chromgelb in der Malerei benutzt wird.

Noch wichtiger ist als Mineralfarbe das (schon den Alten bekannte) Bleiweiſs, wenn es auch in letzter Zeit teilweise durch das Lithopone-Weiſs (S. 250) verdrängt ist. Seiner durchschnittlichen Zusammensetzung nach hat es die Formel $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$. Man gewinnt es, indem man durch den durchlochten Boden geschlossener Kammern, in denen an Holzlatten zahlreiche, 3 mm dicke Bleiblechstreifen aufgehängt sind, Essigsäuredämpfe und zugleich das durch Verbrennen von Koks erzeugte Kohlendioxyd eintreten läſst. Die Essigsäure wirkt hierbei nach Art eines Katalysators, indem sie die Karbonatbildung beschleunigt. Immerhin vergehen mehrere Wochen, ehe die Bleibleche aufgezehrt sind. Das vom Boden der Kammern gesammelte rohe Bleiweiſs wird durch Schlämmen raffiniert, dann abfiltriert und getrocknet. — Noch gröſsere Deckkraft als das nach diesem deutschen Verfahren erhaltene Produkt besitzt das holländische Bleiweiſs, dessen Darstellungsmethode ohnehin einfacher, indessen weniger ergibig ist. Zahlreiche irdene, innen glasierte Töpfe (Fig. 214), welche auf dem Boden den Rohessig A enthalten und auf den ringförmigen Ansätzen c spiralig aufgerollte Bleiplatten B tragen, werden mit Bleideckeln verschlossen, reihenweise in Pferdemist oder ausgelaugter Gerberlohe aufgestellt und längere Zeit sich selbst überlassen. Die Fäulnisprozesse dieser Stoffe erzeugen die für die Reaktionen nötige Wärme und Kohlensäure.

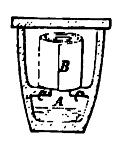


Fig. 214. Holländisches Bleiweiſsverfahren.

Bei mäſsiger Erhitzung zersetzt sich das Bleiweiſs und hinterläſst gelbes, als Massikot bezeichnetes Bleioxyd PbO. Dasselbe entsteht auch beim Einschmelzen des Bleis in offnen Tiegeln. In höherer Temperatur, wie sie auf dem Treibherd (S. 262) herrscht, schmilzt es und erstarrt zu einer Masse, welche beim Pulverisieren die rote Modifikation des Bleioxyds, Glätte genannt, darstellt. Beide Formen des Oxyds dienen zur Fabrikation verschiedener

leiverbindungen. Die als Heftpflaster gebrauchte Bleiseife entsteht durch erseifung der Fette (S. 171) mit Bleioxyd. Besonders große Mengen Blei-xyd werden von den Glashütten verarbeitet (s. Glasfabrikation).

Das Bleioxyd PbO ist das Anhydrid der Bleibase; denn wird eine Blei-etatlösung mit Natronlauge versetzt, so fällt die weiße, in Wasser etwas lös-he Bleibase $Pb(OH)_2$ aus, welche in der Hitze in gelbes Oxyd übergeht. ber Base sowohl wie Oxyd lösen sich in Natronlauge auf:

$$PbO + 2\,Na^{\cdot}(OH)' = Na_2^{\cdot\cdot}(PbO_2)'' + H_2O,$$

n Vorgang, durch welchen sich das Blei dem Zink und Aluminium nähert. emnach spielt starken Basen gegenüber die Bleibase die Rolle einer zwei-sischen Säure mit den Anionen $(PbO_2)''$, der bleiigen Säure, deren Salze lumbite heißen.

Das gelbe Bleioxyd nimmt aus der Luft bei vorsichtigem Erhitzen bis zu ner Temperatur von durchschnittlich 400°, bei welcher es noch nicht schmilzt, auerstoff auf und geht in die rote Mennige Pb_3O_4 über. Diese wird mit irnis verrieben und liefert dann eine gute Deckfarbe für Anstriche auf Eisen. n kleinen läßt sie sich leicht darstellen, wenn man das Gemisch von 4 g leioxyd und 1 g Kaliumchlorat im Reagensglas, bis die Masse eben verglüht t, erhitzt und dann sogleich das Glas in kaltes Wasser taucht.

Beim Übergießen der Mennige mit Salpetersäure tritt ein drittes Oxyd des leis, das braune Bleidioxyd PbO_2, gewöhnlich Bleisuperoxyd genannt, uf. Nach der Gleichung:

$$Pb_3O_4 + 4\,H^{\cdot}(NO_3)' = 2\,Pb^{\cdot\cdot}(NO_3')_2 + Pb(OH)_4$$

ntsteht anfangs das Hydroxyd $Pb(OH)_4$, in welchem das Bleiatom vierwertig t. Dasselbe zerfällt aber sehr schnell in PbO_2 und $2\,H_2O$. Da ferner durch rhitzen eines Gemisches von Bleioxyd und Calciumkarbonat unter Luftzutritt as Salz Ca_2PbO_4 entsteht, so ist die Verbindung $Pb(OH)_4$ als die Säure H_4PbO_4, die entsprechend der Zinnsäure H_4SnO_4 als Orthobleisäure zu ezeichnen ist, aufzufassen. Demnach ist das Bleidioxyd als deren Anhydrid, und die Mennige als Bleiorthoplumbat Pb_2PbO_4 zu betrachten.

Schon durch schwaches Erhitzen im Reagensglas gibt das Bleidioxyd die Hälfte seines Sauerstoffs ab. Wird es in einer Reibschale mit einer sehr kleinen Menge Schwefel heftig gerieben, so wird letzterer sogar entzündet. Wegen dieser oxydierenden Wirkung wird das Bleidioxyd in der Industrie der Zünd-waren verwendet. Welche Bedeutung ihm in den Bleiakkumulatoren zukommt, wird später erörtert werden.

Wie das Bleidioxyd wird in höherer Temperatur auch die Mennige unter Verlust von Sauerstoff zu Bleioxyd reduziert. Letztres ist daher das be-ständigste der drei Oxyde des Bleis. Erwähnt sei noch ein viertes Oxyd, das graue Bleisuboxyd Pb_2O, welches nur halb soviel Sauerstoff als das Bleioxyd enthält. Man erhält es, indem man das weiße Bleioxalat in einem zugedeckten Tiegel erhitzt:

$$2\,PbC_2O_4 = Pb_2O + 3\,CO_2 + CO.$$

Schüttet man den noch heißen Tiegelinhalt auf einen Stein, so oxydiert er ich unter Erglühen zu gelbem Bleioxyd (Bleipyrophor).

Alle Bleiverbindungen, seien sie gelöst oder fest, werden durch Schw
wasserstoff infolge der Entstehung des **Bleisulfids** geschwärzt, eine Tat
welche den Wert der Bleifarben beeinträchtigt. Wie der Schwefelwass
wirken auch viele schwefelhaltige organische Stoffe. So werden Haare
Horn beim Kochen mit einer alkalischen Bleilösung schwarz. Letztere
man, wenn man die wäfsrige Lösung von 1 g Bleiacetat mit nur soviel N
lauge versetzt, dafs sich das fallende Bleihydroxyd eben wieder löst, und
die Lösung auf 1 *l* verdünnt.

Zur Gruppe des Bleis werden einerseits noch die Elemente **Titan**, Zi
Cer und **Thor**, anderseits **Germanium** und **Zinn** gerechnet. Einige de
sind bereits erwähnt, die übrigen sind von geringerer Bedeutung.

Aufgaben:

189. Die Lösung von 0,5 g Blei in Salpetersäure wird mit einem Übe
von verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das mit Alkohol gewaschene und getro
Bleisulfat wiegt 0,732 g. Wie grofs ist das Atomgewicht und die Wertigkeit de
wenn seine spezifische Wärme 0,031 ist?

190. Wie grofs ist die Wärmetönung des Vorgangs der Reduktion des Ble
durch Kohlenoxyd, wenn die Bildungswärmen dieser Verbindungen 50300 bezw.
cal. betragen?

VI. Gruppe des Silbers.

§ 70.

Das Silber, Argentum, Ag = 107,93.

Eigenschaften und Verbindungen. Das Silber ist sei
frühsten Altertum bekannt. Durch seine rein weifse Farbe, seinen präc
Glanz, seine aufserordentliche Politurfähigkeit, sein hohes spezifisches G
(10,51), sein grofses Leitvermögen für Elektrizität und seine Geschmeid
in der es nur dem Golde nachsteht, zeichnet es sich vor allen ihm äuf
ähnlichen Metallen aus. Es läfst sich in der Kälte zu Blechen walzen,
man mit dem Punzen und dem Hammer jedwedes Relief erteilen kann
triebene Silberarbeiten). Auf einem Ambofs aus poliertem M
werden die Silberbleche unter der Goldschlägerhaut (Oberhaut vom Blin
des Ochsen) zu einer **Folie** bis zu einer Dicke von 0,0027 mm ausgehär
Der Silberdraht ist zu einer solchen Feinheit (**Filigrandraht**) auszi
dafs er in einer Länge von 2 km nur 1 g wiegt. Der Härte nach ve
sich Gold, Silber und Kupfer wie 4 : 5 : 7, der Festigkeit nach wie 27 : 2

Gegen Sauerstoff ist das Silber absolut beständig, wie es auch se
diegenes Vorkommen beweist. Selbst beim Schmelzen (954°) und soga
Verdampfen oxydiert es sich nicht, das beste Zeichen seiner Edelmetal
Man kann es an der Luft **destillieren**; legt man auf ein ausgehöhltes
dicker Bogenlichtkohle, welches man mit dem positiven Pol einer aus 30
mulatoren bestehenden Batterie verbindet, einige linsengrofse Silberkuge

zeugt darüber mittels eines dünneren, an den negativen Pol angeschlossenen
ohlestabs den elektrischen Flammenbogen, so ergibt sich an der Kathoden-
ohle ein Destillat glänzender Silberkügelchen. Findet aber auch eine direkte
emische Verbindung zwischen Silber und Sauerstoff nicht statt, so *absorbiert*
ich das Metall im geschmolzenen Zustand beträchtliche Mengen Sauerstoff,
elchen es beim Erstarren wieder abgibt. Die Folge davon ist, dafs reines
lber zu Gufsstücken nicht verarbeitet werden kann, denn es würden im Innern
rselben zahlreiche, blasige Hohlräume entstehen. An der Oberfläche des
starrenden Silbers geht die Sauerstoffabgabe unter Bildung eines feinen Sprüh-
gens vor sich, eine Erscheinung, die man das *Spratzen* nennt.

Sehr empfindlich aber ist das Silber gegen den Schwefel, mit dem es sich
hon bei blofser Berührung allmählich zu dem schwarzen Sulfid Ag_2S ver-
nigt (Unterschied vom Aluminium). Auch dem Schwefelwasserstoff und vielen
ganischen, Schwefel enthaltenden Verbindungen entzieht es den Schwefel. Da-
r laufen silberne Geräte in bewohnten Räumen allmählich schwärzlich an,
d silberne Löffel, mit denen man Eier ifst, werden in kurzer Zeit gebräunt.
elfach werden getriebene Silberarbeiten an den vertieften Stellen absichtlich
schwärzt, indem man die Gegenstände in verdünnte Kaliumhydrosulfidlösungen
ntaucht und an den erhabenen Stellen die Silbersulfidhaut abreibt (fälschlich
ydiertes Silber genannt).

Im übrigen ist das Silber gegen chemische Agentien ziemlich stabil.
om Wasser wird es nicht angegriffen. Auch die Alkalibasen, selbst im ge-
hmolzenen Zustand (Silbertiegel für chemische Laboratorien), ferner die ver-
nnten Säuren lassen es unverändert. Gegen Salzsäure und Schwefelsäure
rhält es sich wie das Blei, insofern es sich mit einer Chlorid- bezw. Sulfat-
hicht überzieht, welche wegen ihrer Schwerlöslichkeit das Metall schützt.
ur in siedender, konzentrierter Schwefelsäure wird es gelöst (S. 133), und
s dieser Lösung scheiden sich beim Verdünnen weifse, wasserfreie Krystalle
s *Sulfats* Ag_2SO_4 aus, von denen nur 1,45 Gewt. in 100 Gewt. sieden-
n Wassers löslich sind. Das geeignetste Lösungsmittel, in welchem sich das
lber schon in der Kälte löst, ist die Salpetersäure (Unterschied vom Gold,
cheidewasser). Daher ist das *Nitrat* das gewöhnlichste Silbersalz.

Das *Silbernitrat* $AgNO_3$ bildet farblose, blättrige Krystalle. Es
chmilzt bei etwa 200°, läfst sich zu dünnen Stangen giefsen und kommt in
ieser Form in den Handel. In höherer Temperatur zersetzt es sich zu Silber,
tickstoffdioxyd und Sauerstoff:

$$2\,AgNO_3 = 2\,Ag + 2\,NO_2 + O_2.$$

Eine ähnliche Zersetzung erleidet es langsam in Berührung mit organischen Stoffen
Haut, Wäsche). Dieser Umstand sowie die Giftigkeit des Salzes machen das-
elbe zu einem in der Medizin wichtigen Ätzmittel. Wegen der Schmerzen,
elche es auf Wunden hervorbringt, wird es *Höllenstein* genannt. In Wasser
st es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf (S. 60). Die Lösung
agiert neutral. In derselben bildet das Silber, wie die Metalle der Alkalien,
nwertige Ionen. Die Silbernitratlösung dient zur Darstellung der übrigen
lberverbindungen, von denen einige von technischer Bedeutung sind.

Das *Silberoxyd* Ag_2O fällt als braunschwarzer Niederschlag aus einer

Silbernitratlösung auf Zusatz der Lösung einer Alkalibase aus. Wird das trockne Pulver auf 200—300° erhitzt, so wird der Sauerstoff frei. In 3000 Gewt. Wasser löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche stark alkalisch reagiert. Demnach ist die Silberbase viel stärker als die Basen der andern Schwermetalle. Hiermit steht auch die neutrale Reaktion der Silbernitratlösung, die schwierigere Zersetzbarkeit des Silbersulfats in der Hitze, sowie die Tatsache im Einklang, daſs durch eine Sodalösung nicht basisches, sondern normales Silbernitrat Ag_2CO_3 gefällt wird. Frisch dargestelltes Silberoxyd löst sich leicht in Ammoniumhydroxyd auf. Man erklärt diese Erscheinung durch die Entstehung eines komplexen Kations, des einwertigen Silberammoniums $[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}$:

$$Ag_2O + 4(NH_4)^{\cdot}(OH)' = 2[Ag(NH_3)_2]^{\cdot}(OH)' + 3H_2O.$$

Die Silberhaloidsalze AgCl, AgBr und AgJ, welche wie das Silbersulfid in der Natur vereinzelt vorkommen, scheiden sich als weiſse bezw. gelbliche Niederschläge aus, sobald die Silberionen mit den Ionen der Halogene zusammentreffen. Hierauf beruht nicht allein die qualitative, sondern auch die quantitative und maſsanalytische Bestimmung des Silbers einerseits und der Halogene anderseits. Sie lösen sich, wie das Silberoxyd, mit Ausnahme des Silberjodids in Ammoniumhydroxyd auf. Auch in den betreffenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren, sowie deren Alkalisalzlösungen sind sie löslich. In diesen Fällen nimmt man die Entstehung der einwertigen komplexen Anionen $(AgCl_2)'$, $(AgBr_2)'$ und $(AgJ_2)'$ an:

$$Na^{\cdot}Cl' + AgCl = Na^{\cdot}(AgCl_2)'.$$

Während aus einer Silbernitratlösung durch Eintauchen eines Zink- oder Kupferblechs die Silberkationen $Ag^{\cdot}$ in glanzloser, schwammiger Form gefällt werden, scheidet sich das Silber glänzend und kohärent aus, wenn man kleinere Metallgegenstände, z. B. kupferne Knöpfe, in eine heiſse Natriumsilberchloridlösung, welcher etwas Weinstein zugefügt ist, bringt (Silbersud).

Am deutlichsten zeigt sich die Eigenartigkeit der komplexen Silbersalze in dem in weiſsen Krystallen darstellbaren Kaliumsilbercyanid $KAg(CN)_2$. Versetzt man eine Silbernitratlösung mit einer Lösung von Kaliumcyanid $K^{\cdot}(CN)'$, dem Kaliumsalz der Cyanwasserstoffsäure HCN, in welcher CN das einwertige Radikal Cyan bedeutet, so wird weiſses Silbercyanid AgCN ausgeschieden, welches sich im Überschuſs des Kaliumcyanids zu Kaliumsilbercyanid $K^{\cdot}[Ag(CN)_2]'$ löst. Die Lösung dieses komplexen Salzes gibt mit Natriumchloridlösung keinen Silberchloridniederschlag, weil sie das Silber nicht in der Form der Kationen $Ag^{\cdot}$, sondern in der der Anionen $[Ag(CN)_2]'$ enthält. Sie dient zur galvanischen Versilberung, welche seit dem Jahre 1840 in groſsem Umfang betrieben wird.

Gegenüber einer Anode aus reinem Silberblech werden nämlich in jene Lösung die sorgfältig gereinigten, zu versilbernden Gegenstände aus Eisen, Zink oder Kupfer und dessen Legierungen (namentlich Neusilber und Britanniametall) eingetaucht, nachdem sie an einem Metallstab, welcher mit dem negativen Pol der galvanischen Batterie verbunden ist, aufgehängt sind. Die Vorgänge der Elektrolyse sind folgende. Von der Silberblechanode geht je ein $Ag^{\cdot}$ in Lösung; dasselbe bildet sofort mit den ankommenden Anionen $[Ag(CN)_2]'$ zwei AgCN, welche sich mit dem im Überschuſs vorhandenen Kaliumcyanid zu $K^{\cdot}[Ag(CN)_2]'$ vereinigen. An der Kathode stellt der gal

nische Strom je eine negative elektrische Ladung zur Verfügung; infolgedessen ent-
hen nach der Gleichung:

$$K^{\cdot} + K^{\cdot}[Ag(CN)_2]' = 2K^{\cdot}(CN)' + Ag$$

s den zur Kathode wandernden $K^{\cdot}$ und einem $K^{\cdot}[Ag(CN)_2]'$ zwei $K^{\cdot}(CN)'$, welche die
der Umgebung der Anode verbrauchten Kaliumcyanidmolekeln wieder ersetzen, und
ein Silberatom scheidet sich (also erst sekundär) an den zu versilbernden Gegenständen
s. Dieser Silberniederschlag haftet sehr fest. Er ist von mattweifsem Aussehen,
mmt aber auf der Polierscheibe prächtigen Glanz an.

Die Silberhaloidsalze erleiden am Licht eine Veränderung, auf welcher
e photographische Technik beruht, die im § 96 eingehender behandelt wird.

Es sei hier nur hervorgehoben, dafs sich die vom Licht nicht veränderten
lbersalze auch in Natriumthiosulfatlösungen lösen, indem sie zur Bildung der kom-
exen Silberthiosulfationen Veranlassung geben:

$$AgCl + \left[SO_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown S \end{matrix}\right]'' \begin{matrix} Na^{\cdot} \\ Na^{\cdot} \end{matrix} = Na^{\cdot}Cl' + Na^{\cdot}\left[SO_2 \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown S\,Ag \end{matrix}\right]'$$

e aus dem Silberhaloidsalz und dem Natriumthiosulfat entstehende lösliche Verbindung
t die Zusammensetzung $2Na[SO_3AgS] + Na_2S_2O_3$.

Alle Silberverbindungen, mögen sie gelöst sein oder nicht, auch die mit
mplexen Ionen, werden durch Schwefelwasserstoff in schwarzes Silbersulfid
g_2S verwandelt. Diese Verbindung kommt unter dem Namen Silberglanz
der Natur vor. Aufser den bisher erörterten Reaktionen ist für das Silber
sonders die schön rotbraune, in Ammoniumhydroxyd lösliche Fällung von
ilberdichromat $Ag_2Cr_2O_7$ charakteristisch, welche man erhält, wenn
an eine Silbernitratlösung mit einer Kaliumdichromatlösung versetzt:

$$2Ag^{\cdot}(NO_3)' + K_2^{\cdot\cdot}(Cr_2O_7)'' = Ag_2Cr_2O_7 + 2K^{\cdot}(NO_3)'.$$

bald man also beim Betupfen eines Metalls mit einer gesättigten Lösung
n Kaliumdichromat in konzentrierter Salpetersäure und Abwischen des
ropfens einen rotbraunen Fleck erhält, welcher auf Zusatz von Ammonium-
droxyd verschwindet, so enthält das Metall Silber (Unterschied von Neusilber).

Anwendung. Wegen seiner Vorzüge und seines hohen Preises wird das
lber von jeher zu Schmucksachen, Dekorationsstücken, vielerlei Gebrauchs-
genständen und besonders auch zu Münzen verwendet. Um das Silber giefsen
können und um es ferner härter und gegen Abnutzung widerstandsfähiger
machen, legiert man es mit Kupfer, welches im Gegensatz zu den andern
inderwertigen Metallen die Geschmeidigkeit des Silbers nur wenig verringert.
n den Fällen aber, wo diese Eigenschaft besonders zur Geltung kommen soll,
ie bei der Herstellung der Silberfolie und des Silberfiligrandrahts (zu
Tressen), und wo chemische Gründe gegen die Vermischung mit Kupfer sprechen,
ie bei der Höllensteingewinnung, wird möglichst reines Silber benutzt. Früher
ezeichnete man den Silbergehalt einer Legierung nach Loten und nannte
as reine Silber 16 lötig; die gewöhnlichen Silbergegenstände, welche in je
6 Gewt. der Legierung 12 Gewt. Silber enthalten, hiefsen also 12 lötig. Jetzt
erechnet man den Silbergehalt der Legierungen nach Tausendsteln, so dafs
n 12 lötigen Silber (nach der Proportion $16:12 = 1000:x$) $^{750}/_{1000}$ reines
lber stecken Der Feingehalt der deutschen Silbermünzen beträgt $^{900}/_{1000}$.

Außer den beiden schon erörterten Versilberungsmethoden sind noch zwei andere in Gebrauch. Das Kupferblech, aus welchem durch Treiben versilberte Gegenstände hergestellt werden sollen, wird mit Silber plattiert, indem man das gereinigte Kupferblech nach dem Bestreichen mit einer Höllensteinlösung mit einem Silberblech bedeckt und beide Bleche im erhitzten Zustand zwischen Walzen fest aufeinander preßt. Die Versilberung des Glases zum Zweck der Spiegelfabrikation wird in der Weise ausgeführt, daß die gereinigte Glasplatte auf eine Versilberungsflüssigkeit gelegt wird, welche man erhält, indem man einer ammoniakalischen und mit Ätznatron versetzten Silbersalzlösung als Reduktionsmittel Milchzucker hinzufügt. Das sich nach einigen Minuten ausscheidende Silber bildet auf dem Glase eine kohärente, spiegelnde Schicht. Wegen der leichten Herstellungsweise dieser Silberspiegel werden die Zinnamalgamspiegel, die im Mittelalter aufgekommen waren und seiner Zeit die Bronzespiegel der Alten verdrängt hatten, jetzt kaum noch gemacht (S. 258 Magnaliumspiegel).

Gewinnung und Wert des Silbers. Im Deutschen Reich und auch in vielen andern Ländern ist die Gewinnung des Silbers zumeist an die des Bleis gebunden, da das Silber gewöhnlich in den Bleierzen (in gewissen Bleierzen sogar bis zu 3 %) enthalten ist. Ein erhebliches Quantum Silber steckt ferner in den Kupfererzen und geht bei der Verhüttung derselben in das Kupfer über, aus welchem es in der Kupferraffinerie oder bei der Kupfervitriolbereitung zu gute gemacht wird (s. später).

Eigentliche Silbererze kommen in Europa nur vereinzelt vor, finden sich dagegen in großen Mengen in Amerika, und zwar auf dem Hochland von Mexiko, am Ostabhang der Kordilleren von Peru, Bolivia und Chile und besonders auf der zwischen der Sierra Nevada und den Felsengebirgen gelegenen Hochebene in der Union. Die Zusammensetzung dieser Erze einerseits und die örtlichen Verhältnisse jener Gegenden anderseits, namentlich der Mangel an Kohlen, brachten es mit sich, daß man sich zur Silbergewinnung statt der Schmelzprozesse verschiedener nasser Verfahren bediente, bei denen man von der Eigenschaft des Quecksilbers, die Silbererze zu reduzieren und mit dem reduzierten Silber leicht Amalgame zu bilden, Gebrauch machte. Es sei hier nur der Patioprozeß hervorgehoben, der seit dem Jahre 1557 bis auf den heutigen Tag in Mexiko betrieben wird und aus den Erzen der berühmten Bergwerke von Guanaxuato und Zacatecas bis zum Jahre 1875 die 10fache Menge des während jenes Zeitraums in Deutschland erzeugten Silbers extrahierte.

Diese Erze bestehen aus gediegenem Silber, Silberchlorid und Silberglanz, sind aber in dem quarzreichen Grundgestein so fein verteilt, daß sie darin mit bloßem Auge nicht zu erkennen sind. Das Gestein wird, nachdem es gepocht und in Mühlen zu Pulver gemahlen ist, in einen etwa 200 qm großen, offnen Raum, Patio genannt, gebracht und mit Wasser nebst einem Zuschlag von Seesalz von Maultieren, die im Patio umhergetrieben werden, zu einem dicken Schlamm innig vermischt. Alsdann wird eine entsprechende Menge Magistral, d. h. gerösteter und gemahlener Kupferkies, der etwa 20 % Kupfersulfat enthält, zugefügt. Gleichzeitig wird ein Quantum Quecksilber über die Massen verteilt. Mehrere Wochen ist nun der Patioinhalt von den Maultieren zu bearbeiten. Aus dem Kupfersulfat $Cu\,SO_4$ entsteht Kupferchlorid $Cu\,Cl_2$. Dieses setzt unter Abgabe eines Chloratoms den Silberglanz in Silberchlorid um:

$$Ag_2S + 2\,Cu\,Cl_2 = 2\,Ag\,Cl + 2\,Cu\,Cl + S.$$

Das Silberchlorid, sowie das gediegene Silber werden amalgamiert:

$$Ag\,Cl + x\,Hg = Hg\,Cl + [Ag + (x-1)\,Hg].$$

Das Quecksilber geht teilweise in Quecksilberchlorür über. Ein andrer Teil des Quecksilbers wird in gleicher Weise durch die Reduktion des Kupferchlorids verändert:

$$CuCl_2 + Hg = HgCl + CuCl.$$

Die Massen des Patios werden schliefslich in Waschbottichen, die mit einem Rührwerk versehen sind, geschlämmt, bis das Amalgam zurückbleibt. Auch die Chlorüre des Quecksilbers und des Kupfers werden fortgespült. Der Verlust beträgt 1 bis 3 Gewt. Quecksilber auf je 1 Gewt. Silber. Endlich wird das Quecksilber des Amalgams abdestilliert, und das restierende Silber in Barren zu je 30 kg verschmolzen.

Im Jahre 1899 betrug die Weltproduktion an Silber 5993 t im Werte von 484 Mill. M.[1]) Davon erzeugte

Europa	1138,5 t	Süd-Amerika	300,0 t
die Union	2915,0 t	Australien	165,0 t
Mexiko	1418,0 t		

Das Deutsche Reich war an der Silberproduktion mit 467,6 t beteiligt, von denen es 200 t exportierte.

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts belief sich die jährliche Weltproduktion des Silbers durchschnittlich auf nur 645 t. Der Preis des Silbers war wie der des Goldes bis zum Jahre 1870 konstant, nämlich pro kg 180 M. bezw. 2790 M., so dafs man für 15,5 kg Silber 1 kg Gold kaufen konnte, ein Wertverhältnis, wie es zwischen beiden Metallen Jahrhunderte lang bestanden hatte. Seitdem aber brachten die Union und mit ihr auch die andern Länder (zum Leidwesen des deutschen Silberbergbaus) so bedeutende Silbermengen auf den Markt, dafs die Weltproduktion jetzt etwa 6000 t beträgt. Infolgedessen ist im Jahre 1899 der Preis für 1 kg Silber auf 80,71 M. gesunken, so dafs man für 1 kg Gold 34,900 kg Silber zu bezahlen hat. Dagegen haben sich die Nationen geeinigt, den Goldpreis von 2790 M. pro kg beizubehalten. 0,3584 g Gold haben also den Wert einer Mark, und daher mufs ein Zehnmarkstück in Gold, dessen Feingehalt $^{900}/_{1000}$ ist, 3,584 + 0,398 = 3,982 g wiegen. Die Folge der Preisverringerung und Preisschwankung des Silbers war, dafs man im Deutschen Reich die Goldwährung einführte. Demgemäfs haben unsere Silbermünzen, bei deren Herstellung auf je 20 Einmarkstücke 100 g Feinsilber im wirklichen Werte von 8,07 M. kommen, nur noch die Bedeutung, welche dem Papiergeld zuerkannt ist, und die Reichsbank ist verpflichtet, jemand auf Verlangen eine Summe in Silber gegen eine solche in Gold umzuwechseln.

Aufgaben:

191. Suche die Koeffizienten der Reaktionsgleichungen:

$$x\,Ag + y\,HNO_3 = z\,AgNO_3 + u\,NO + v\,H_2O,$$
$$x\,Ag + y\,H_2SO_4 = z\,Ag_2SO_4 + u\,SO_2 + v\,H_2O.$$

192. 1 g einer aus Silber und Kupfer bestehenden Legierung gibt nach dem Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure 1,2 g Silberchlorid. Wie grofs ist der Feingehalt?

193. Wieviel 50prozentige Salpetersäure ist nötig, um ein Zweimarkstück aufzulösen, und wieviel *l* Stickstoffoxyd können hierbei bei 16° und 750 mm Barometerstand über Wasser aufgefangen werden?

---

1) In der graphischen Darstellung (s. Gold) ist dieser Wert infolge des Sinkens des Silberpreises zu hoch bezeichnet.

§ 71.

Das Kupfer, Cuprum, Cu = 63,6.

Geschichtliches. In der ersten Periode der Kulturgeschichte, der Stei
waren dem Menschen aus der Reihe der Metalle erst Gold und Silber bekann
sie finden sich in der Natur gediegen und lenkten durch ihren Glanz seine A
samkeit leicht auf sich. Der Steinzeit folgte die Kupferzeit. Schon um 4000
wurde den Babyloniern aus den Bergen des Sinai, den Ägyptern aus dem La
Äthiopier das Kupfer zugeführt. Freilich war die Anwendbarkeit dieses Metall
seiner geringen Härte und seines noch hohen Wertes anfangs auf kleinere Ge
und Kunstgegenstände beschränkt. Um 1500 v. Chr. entdeckte man reiche Kup
auf Cypern. Sie wurden lange Zeit von den Phöniziern und später bis zu i
schöpfung von den Römern ausgebeutet, welche das Metall aes cyprium o
prum, woraus das Wort Kupfer entstanden ist, nannten. Auf ihren ausge
Handelswegen lernten die Phönizier auch den Kupferreichtum Spaniens und
britannischen Küste ein neues Metall, das Zinn, kennen. Indem sie kleinere
des letzteren dem geschmolzenen Kupfer beimischten, erfanden sie die Bronze,
vor dem Kupfer eine gröfsere Härte, Schmiedbarkeit und Giefsb
voraus hat. Von nun an datiert die Bronzezeit, die bis ins Mittelalter
Aus Bronze fertigte man die Waffen der Krieger, den Pflug des Landmanns, da
zeug des Handwerkers vom Hammer bis zur Nadel, allerlei Hausgerät und v
auch Werke der plastischen Kunst von einer erstaunlichen Vollkommenheit. N
andere Kupferlegierung, härter als Kupfer, geschmeidiger als Bronze und
wie Gold, nämlich das Messing (S. 250), war den Alten bekannt, wurde
geringerer Ausdehnung verwendet als die Bronze, da die Erfindung, die in
hüttung der Kupfererze unter Zuschlag von Galmei bestand, geheim gehalten

Wenn man auch im Altertum die Vorzüge des Eisens wohl zu schätzen
so spielte dieses doch eine geringere Rolle als das Kupfer, denn man vermo
weiches Schmiedeeisen, und zwar in geringen Mengen, darzustellen. Erst
des Mittelalters wurde durch die Verbesserung der Verhüttungsmethoden di
gewinnung mehr und mehr gefördert. Nachdem man ferner gelernt hatte, aus S
eisen den harten Stahl zu machen, mufste das Kupfer manches Gebiet se
herigen Verwendung an das Eisen abgeben. Dazu traten später als Konkurre
Glas und Porzellan auf, die das Kupfer in der Bereitung der Haus- und Küch
gröfstenteils verdrängten.

Indessen gewann das Kupfer neue Gebiete, auf denen es den Wettk
Eisens, so lange man letzteres noch nicht giefsen konnte, nicht zu fürcht
Aus Bronze gofs man Kanonen und Glocken. Ferner formte man das K
Blechen von gröfseren Dimensionen, und da es gegen chemische Einflüsse we
standsfähiger ist als das Eisen, so konnten Kupferbleche zur Bedachung der
und gröfseren Gebäude, zu Pfannen und Kesseln in der Industrie, also zu
dienen, für welche Eisen untauglich ist. Inzwischen waren neue Kupfererz
funden, die den gesteigerten Bedarf deckten. Vor allen sind zu nennen die
werke von Fahlun und Cornwall, sowie die vom Harz. Während aber h
ganz erschöpft sind, liefern die Gruben des Rammelsbergs und des Man
Gebirgskreises (Jubelfeier des 700jährigen Bestehens im Jahre 1900) meh
denn je zuvor.

Vom 18. Jahrhundert an, seitdem das Eisen aus den Erzen in geschm
Form, Roheisen genannt, gewonnen wird, und Industrie und Verkehrswesen ei
tigen Aufschwung genommen haben, wurde das Eisen das herrschende Metall.
1895 erzeugten die Eisenhochöfen der Welt soviel Roheisen, dafs dasselbe die Kup
um das 80fache übertraf, und ohne grofse Schwierigkeiten wird jetzt dieses
in schmiedbares Eisen übergeführt. Eisen ist das Metall der Waffen, der
fachsten Maschinen und Werkzeuge, das Material für den Eisenbahn-, Sc

Brückenbau. Aber trotz der enormen Eisenproduktion ist auch die Kupferproduktion außerordentlich gewachsen und hat sich im Laufe der letzten 10 Jahre sogar verdoppelt. Denn vielfach, wo die Vergänglichkeit des Eisens seine Anwendbarkeit verhindert, müssen das Kupfer und seine Legierungen eintreten. Vor allem aber hat das Kupfer wegen seines ausgezeichneten elektrischen Leitvermögens, in welchem es nur vom Silber übertroffen wird, hohe Aufgaben im Dienste der immer mehr aufblühenden Elektrotechnik zu erfüllen. Denn große Kupfermengen werden zur Konstruktion der elektrischen Maschinen verbraucht, und noch weit größere dienen zur Fortleitung der Elektrizität, sei es für die Zwecke des Telegraphen- und Fernsprechwesens, sei es für die Zwecke der elektrischen Beleuchtung und Kraftübertragung.[1])

Gewinnung des Kupfers. Das meiste Kupfer wird nach den üblichen hüttenmännischen Schmelzmethoden gewonnen, die aber in den verschiedenen Kulturländern je nach der Beschaffenheit der dort verfügbaren Erze in den Einzelheiten voneinander abweichen.

Am einfachsten gestaltet sich die Verhüttung solcher Erze, in denen das Kupfer elementar oder in Form des Oxyduls Cu_2O (Rotkupfererz) vorkommt, wie es in den so reichen Erzlagern am Lake superior der Fall ist, denen die Union zum nicht geringen Teil ihre Überlegenheit in der Kupferproduktion verdankt. Hier werden die Erze gemahlen, durch Schlämmen von der quarzreichen Gangart größtenteils gereinigt und unter Zuschlag von Kalk in Flammöfen eingeschmolzen. Der Rest der Gangart bildet mit dem Kalk eine leichtflüssige Schlacke, unter welcher sich das Kupfer in geschmolzener Form ansammelt.

Wie mühevoll ist dagegen die Arbeit, welche der Hüttenmann des Mansfelder Gebirgskreises zu leisten hat! Dennoch ist diese Kupfergewinnung, in welcher 25 000 Mann beschäftigt sind, in stetem Zunehmen begriffen. Das Kupfer ist hier in Form fein verteilten, mit dem Auge nicht unterscheidbaren Kupferkieses $CuFeS_2$ in einem schwarzen, von verkohlten Massen durchsetzten Schiefer enthalten, welcher ein schalenartiges, nur 40 cm mächtiges Flöz von 10 Meilen Durchmesser und einer Tiefe bis zu 400 m unterhalb der Erdoberfläche bildet. Die Schiefer, wie sie der Bergmann zu Tage zu fördern hat, werden zunächst zu 3 m hohen Haufen über Reisigbündel aufgeschichtet und nach dem Anzünden der letzteren mehrere Wochen sich selbst überlassen. Die Massen kommen allmählich ins Glühen. Dann werden die aufgelockerten, grauen Rückstände im Schachtofen mit Koks niedergeschmolzen. Die schiefrige Gangart bildet hierbei eine dünnflüssige, dauernd aus dem Ofen abfließende Schlacke, welche in kubische Formen geleitet wird, in denen sie langsam zu einem als Bau- und Pflasterstein geschätzten Material erstarrt. Der von Zeit zu Zeit vom Boden des Ofens abgestochene Kupferstein enthält als wesentliche Bestandteile Kupfer, Eisen und Schwefel, außerdem noch besonders Blei, Zink, Arsen und Antimon, sowie geringe Mengen Silber und Gold, welche in allen späteren Prozessen beim Kupfer verbleiben. Er entspricht also im allgemeinen einem konzentrierteren geschwefelten Kupfererz, wie etwa dem Kupferkies des Rammelsbergs oder auch dem Bleistein (S. 261) und wird in folgender Weise weiter verarbeitet. Man röstet das Material in Öfen, bis

1) 1 km Kupferdraht von 1 cm Dicke für die oberirdische Leitung der elektrischen Straßenwagen wiegt 670 kg.

der Schwefel zu einem gewissen Grade als Schwefeldioxyd, welches in den B
kammern auf Schwefelsäure zu verarbeiten ist, abgetrieben ist. Das Röst
enthält das Eisen wesentlich als Oxyd Fe_2O_3, aber das Kupfer als Sulfür Cu
denn das Kupfer hält den Schwefel, mit welchem es sich im Gegensatz z
Eisen leichter verbindet als mit dem Sauerstoff, möglichst fest. Gelangt
das Röstgut mit Koks und quarzreichem Zuschlag in einen Schachtofen,
wird das Eisenoxyd zu Eisenoxydul reduziert, und dieses in die sich lei
bildende Ferrosilikatschlacke übergeführt, während fast reines Kupfersulfür un
der Bezeichnung Konzentrationsstein das Gestell des Ofens verlä
Nachdem an diesem Produkt die Röstarbeit nochmals vorgenommen
hierbei teilweise Kupferoxyd entstanden ist, wird es in einem Flammofen
geschmolzen. Mit der quarzreichen Sohle desselben verschlackt sich ein gro
Teil der noch vorhandenen unedlen Metalle, während nach der Gleichu

$$2\,CuO + Cu_2S = 4\,Cu + SO_2$$

die Hauptmenge des Kupfers in den metallischen Zustand übergeht.
entsteht das Schwarzkupfer, welchem noch immer 10 % fremder E
mente anhaften. Letztre werden endlich durch Wiederholung des oxy
renden Schmelzens im Flammofen bis auf wenige Prozente beseitigt. Das Schw
kupfer ist nun gar gemacht. Das Garkupfer enthält aber in seiner M
Schwefeldioxyd und überschüssigen Sauerstoff, von denen es durch das Po
d. h. durch Einsenken eines frischen Birkenstamms (the pole, der Stamm), de
gasförmige Verbrennungsprodukte jene Gase vertreiben, befreit wird. So
endlich das hammergare, 97 bis 98 prozentige Kupfer erhalten. D
selbe wird in die Werkstätten der Metallindustrie eingeführt, falls man ni
vorzieht, dasselbe noch elektrolytisch zu raffinieren und hierbei auch die E
metalle zu gewinnen.

Um die wiederholt wechselnden Prozesse des Röstens und reduzierenden Schmel
abzukürzen, vielmehr das Abtreiben des Schwefels und Eisens in einer Opera
durchzuführen, giefst man in den Kupferwerken der Montana-Minen am obe
Missouri, in denen ebenfalls Kupferkies verarbeitet wird, den geschmolzenen Kup
rohstein in einen um die Horizontalaxe drehbaren Konverter (s. Bessemerbir
d. h. ein etwa 3 m hohes, birnenförmiges, mit einem quarzreichen Futter ausgekleid
eisernes Gefäfs, durch dessen siebartigen Boden Luft und Sand geprefst werden.
Verbrennungswärme des Schwefels erhält die Masse während der kurzen Dauer
Vorgangs in Flufs. Das Eisen wird verschlackt, ebenso Blei und Arsen. Ein ziem
reines Kupfer wird beim Stürzen der Birne gewonnen, nachdem zuvor die Schl
abgegossen ist.

Ein recht rationelles nasses Verfahren der Verarbeitung spanischer Kup
kiese wird jüngst in Hochfeld bei Duisburg betrieben. Die in der Schwefelsä
fabrik abgerösteten Erze werden in einem Flammofen mit einem Zuschlag von Koch
geröstet. Die Masse wird hierauf mit Wasser ausgelaugt; Kupfer und Silber gehen
Chloride in Lösung, während Eisenoxyd zurückbleibt. Dieses wird wie ein oxydis
Eisenerz im Eisenhochofen auf Eisen verarbeitet. Aus jener Lauge wird durch Natri
jodid das Silber als Jodid gefällt, und dann durch Eisenabfälle das Kupfer in F
eines Schlamms niedergeschlagen, welcher eingeschmolzen und zu Barren vergossen w

Produktion und Verbrauch von Rohkupfer. Die sich hie
beziehenden Zahlenwerte des verflossenen Decenniums sind in der Fig.
graphisch dargestellt. Sie bringen die bedeutsame Tatsache zum Ausdr

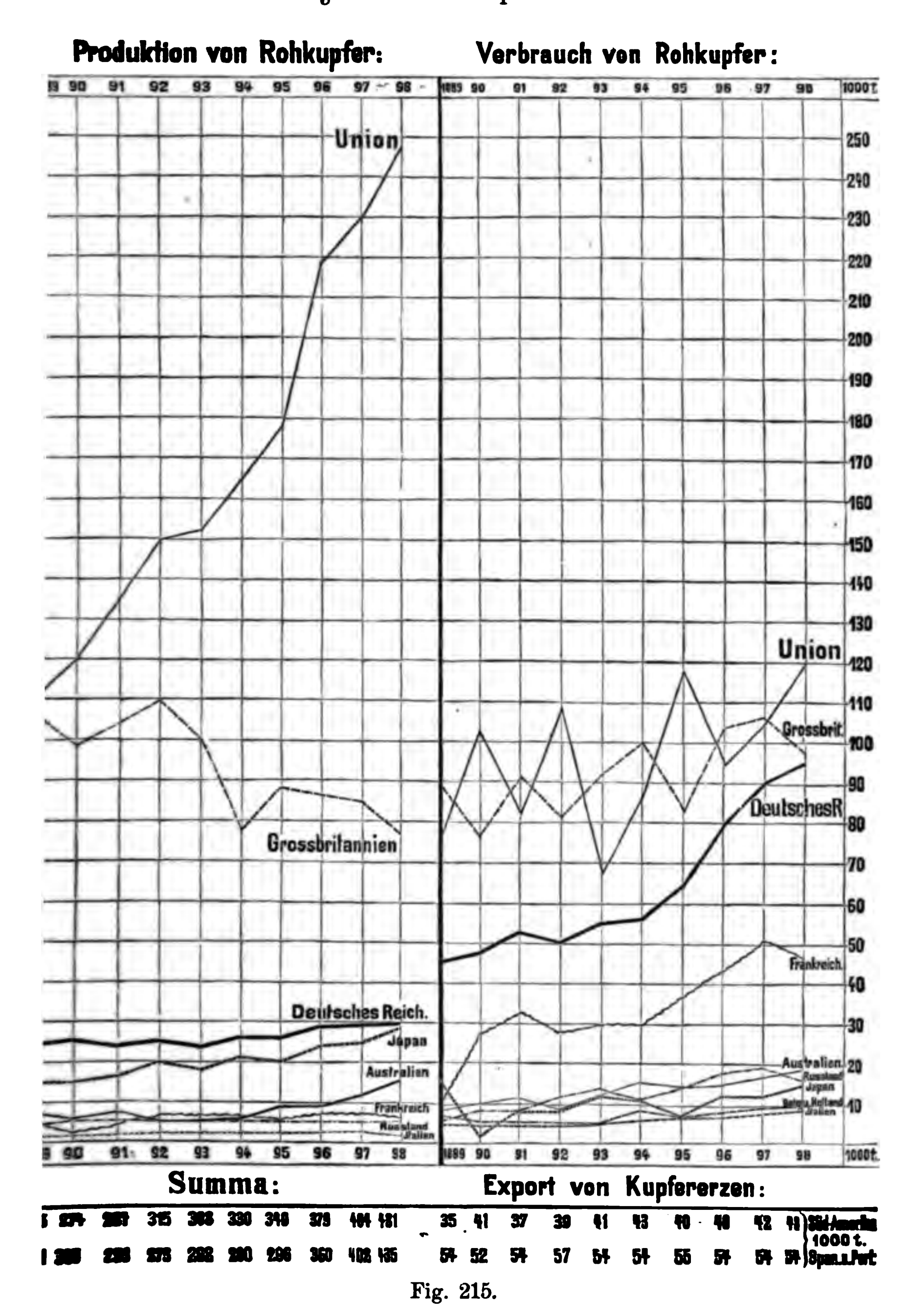


Fig. 215.

die an der Kupferproduktion beteiligten Länder Europas ihren Bedarf weitem nicht decken, vielmehr von der Union in hohem Grade

abhängig sind. Im Jahre 1900 betrug die Weltproduktion 494000 t. An derselben waren die Union mit 59,3, Grofsbritannien mit 16,2 und das Deutsche Reich mit 6,3 % beteiligt, während sich der Verbrauch dieser Länder auf 33, bezw. 22 und 21,9 % der Gesamtproduktion belief. Der Preis pro t ist seit den letzten beiden Jahren von 1022 auf 1451 M. gestiegen, so dafs der Wert der Gesamtproduktion von 435 Mill. M. auf 721 Mill. M. angewachsen ist.

Eigenschaften und Legierungen des Kupfers. Das Kupfer ist das einzige Metall von roter Farbe. Sein spezifisches Gewicht schwankt je nach seiner Bearbeitung von 8,2 bis 8,9. Das Kupfer schmilzt bei der ziemlich hohen Temperatur von 1057°. 57 m reiner Kupferdraht vom Querschnitt eines Quadratmillimeters setzen der Leitung des galvanischen Stroms den Widerstand eines Ohms entgegen (für Silber ist die betreffende Drahtlänge 63 m). Seine Festigkeit beträgt 40 kg; nächst dem Eisen ist es also das festeste Metall. Auch besitzt es einen hohen Grad der Geschmeidigkeit; denn man kann glühende Kupferbarren schmieden, zu einem mehr oder weniger dicken Blech auswalzen, welchem man durch Hämmern und Pressen die Form von Hohlkörpern (Kessel, Schalen) gibt, und auch zu einem Draht von nur 6 mm Dicke auswalzen, der im stählernen Zieheisen bis zu 2 mm und mittels der Diamantbohrungen bis zu 0,03 mm Dicke ausgezogen werden kann, so dafs ein Kilometer dieses dünnen Drahtes nur 7 g wiegt. Der Draht, welcher das Zieheisen öfter passiert hat, ist von besonderer Härte und Festigkeit (wie das wiederholt gehämmerte Blech) und dient hauptsächlich für die durch die Luft geführten elektrischen Leitungen. Wird er in dicht verschlossenen eisernen Büchsen ausgeglüht, so ist er zwar weich und weniger fest, aber besser leitend und daher zu unterirdischen Kabelleitungen geeigneter als der harte Draht.

Um dem kupfernen Leitungsdraht eine besonders hohe Festigkeit zu erteilen, wie sie für Luftleitungen erwünscht ist, bedient man sich noch verschiedener Mittel. Das reine Kupfer hat nämlich, wie das reine Silber (S. 267), die Eigenschaft, in der Schmelzhitze Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen und ihn beim Erstarren wieder abzugeben, so dafs der gegossene Kupferbarren porös ist. Aufserdem enthält letzterer den Sauerstoff teilweise chemisch gebunden in Form von Kupferoxydul. Beide Erscheinungen drücken die Festigkeit und Leitfähigkeit des Kupfers herab. Werden aber dem geschmolzenen Kupfer kurz vor dem Giefsen kleine Mengen von Stoffen hinzugefügt, die dem Kupfer allen Sauerstoff entziehen, indem sie mit letzterem feste, an die Oberfläche der Schmelze steigende Oxyde bilden, so wird das Gufsstück, wie schon an seinem feinkörnigen Bruch zu erkennen ist, dicht und liefert nach dem Walzen und Ziehen ein Material von erhöhter Festigkeit. Zur Desoxydation des geschmolzenen Kupfers verwendet man die Metalle Aluminium und Mangan, ferner den Phosphor in Form eines 6 % Phosphor enthaltenden Phosphorkupfers, sowie besonders das Silicium meist in der Form eines etwa 10 % Silicium enthaltenden Siliciumkupfers, wie es durch Schmelzen eines Gemisches von Kupfer, Quarzsand und Kohle im elektrischen Ofen gewonnen wird. Das durch Silicium geläuterte Kupfer nennt man Siliciumbronze. Gewöhnlich verbleibt im Kupfer ein kleiner Überschufs jener vier desoxydierenden Elemente, welcher das Leitvermögen des reinen Kupfers etwas herabdrückt. So besitzt der für Telephonzwecke und Starkstromleitungen (Strafsenwagen) gebrauchte Siliciumbronzedraht gewöhnlich nur 60 % des Leitvermögens des reinen Kupfers, dafür aber eine Festigkeit, die bis 70 kg pro qmm steigt.

Gegen chemische Einflüsse ist das Kupfer sehr widerstandsfähig und nähert sich daher den Edelmetallen. An der Luft überzieht es sich bei

ewöhnlicher Temperatur langsam mit einer dünnen, aber fest haftenden Oxydhaut; schneller oxydiert es sich in der Glühhitze und bildet dann schwarzes Kupferoxyd, welches sich beim Hämmern als Kupferhammerschlag in Schuppenform ablöst. Auf einem dem Wetter ausgesetzten Kupferblech bilden sich ach langer Zeit grüne, festsitzende Schichten von basischem Kupferkarbonat, ie man Patina nennt. Gegen bloſses Wasser ist es beständig. Salpetersäure nd siedende konzentrierte Schwefelsäure lösen das Kupfer auf (S. 133). Auch ie übrigen Säuren, Mineralsäuren wie organische Säuren, greifen das Kupfer n, wofern gleichzeitig die Luft mitwirkt. Daher dürfen saure peisen und solche, aus denen sich leicht Säuren abspalten, wie aus Bier, Wein und Ölen, mit dem Kupfer und seinen Legierungen nicht zu lange in erührung bleiben, sonst entstehen die grünen, allgemein als Grünspan zeichneten Kupfersalze, welche brechenerregend, wenn auch nicht tödlich irken, falls sie in den Darmkanal gelangen.

Auf Grund des gesamten Verhaltens des Kupfers erklärt sich die ausgeehnte Verwendung, welche dasselbe in unvermischtem Zustand erfahren hat.

Legierungen. Kommen bei der Anwendung des Kupfers seine hohe Leithigkeit und Dehnbarkeit nicht unmittelbar zur Geltung, soll vielmehr die etallmasse zu gröſseren Stücken vergossen werden, soll sie härter, fester, gegen emische Einflüsse widerstandsfähiger und endlich auch billiger als reines Kupfer in, so muſs man dieses mit andern Metallen legieren. Die gelbbraunen upfer-Zinnlegierungen heiſsen Bronzen im engeren Sinne. Das Zinn macht is Kupfer in hohem Grade hart und fest, verringert aber auch dessen Gehmeidigkeit und Bearbeitbarkeit. Die Bronzen der Alten enthielten unter % Zinn, sonst hätten sie sich nicht schmieden lassen. Je nach dem weck der Bronzen muſs ihr Zinngehalt variieren. Nur bis 10 % darf er in r Geschützbronze betragen, weil sie eine gewisse Elastizität besitzen uſs. In Östreich werden jetzt noch Bronzegeschütze hergestellt. Auf 25 % er darf das Zinn in der Glockenbronze steigen. Die Kunstbronzen bis 8 % Zinn) enthalten noch Zink und Blei, damit sie leichter gieſsbar nd bearbeitbar sind, dem gegossenen Objekt einen wärmeren Farbenton und ie Fähigkeit verleihen, die erwünschte Patina zu bilden. Die deutschen Kupferünzen sind eine aus 95 % Kupfer, 4 % Zinn und 1 % Zink bestehende ronze. Die zu Maschinenteilen verwendete Phosphorbronze enthält auf)0 Gewt. Kupfer und 9 Gewt. Zinn $^1/_2$ bis 1 Gewt. Phosphor.

Messing heiſsen die gelben Kupfer-Zinklegierungen. Das Zink macht war das Kupfer in der Legierung nicht so hart und fest als das Zinn, beeinächtigt aber auch weniger die Geschmeidigkeit. Daher läſst sich das Messing och schmieden, hämmern, walzen und pressen, und da es billiger ist als die ronze, so hat es ein gröſseres Verwendungsgebiet inne als diese. Der Zinkhalt schwankt zwischen 18 und 40 %. Das zinkärmere Messing heiſst Rotıſs oder Tombak. Talmi ist vergoldetes Tombak. Durch Hämmern ıält man aus Tombak das unechte Blattgold, welches im gemahlenen stand die Bronzefarben darstellt, deren rote, grüne und blaue Farben.e durch Erhitzen an der Luft bis zu bestimmten Temperaturen hervorge-

rufen werden (Anlauffarben). Cuivre poli ist das zinnhaltige Messing, aus welchem das Berliner Kunstgewerbe seine berühmten, mit rotem Lack überzogenen Waren, besonders Lampen und Gaskronen, fertigt.

Der Neuzeit gehören noch eine ganze Reihe andrer gelber Kupferlegierungen an, welche sich vor der Bronze und dem Messing durch gewisse Eigentümlichkeiten auszeichnen. Mit 5 bis 10 % Aluminium bildet das Kupfer die Aluminiumbronzen, welche mit der Härte und Festigkeit der Bronzen im engeren Sinne die Zähigkeit des Messings verbinden und aufserdem einen Farbenton zeigen, der dem des Goldes so nahe kommt wie bei keiner andern gelben Kupferlegierung (S. 258). Ein Eisengehalt erteilt den Kupferlegierungen aufser einer besonders hohen Festigkeit die Eigenschaft, sich im rotglühenden Zustand mit dem Hammer schmieden zu lassen, fast wie wenn die Legierung Schmiedeeisen wäre. Die dem letzteren zukommende Schweifsbarkeit aber, d. h. das Vermögen zweier Metallstücke, sich bei Rotglut mit dem Hammer zusammenfügen zu lassen, konnte einer Kupferlegierung noch nicht verliehen werden. Zu diesen eisenhaltigen Kupferlegierungen gehören das Aich-, Sterro-, Muntz-, Delta- und Durana-Metall. Letzteres besteht aus Kupfer, Zinn, Aluminium, Eisen, Antimon und Kadmium. Es ersetzt das Eisen in den Fällen, wo ein Rosten ausgeschlossen sein mufs, und ist daher für Marine- und kunstgewerbliche Zwecke von hervorragender Wichtigkeit.

Auch sind zahlreiche weifse Kupferlegierungen (aufser denen mit Silber) in Gebrauch. Im Jahre 1824 entdeckte man die stark färbende Kraft, welche das Nickel in Gemeinschaft mit Kupfer ausübt, und erfand so das Neusilber, d. h. ein Messing, welchem 15 bis 30 % Nickel zugefügt sind. Sein Preis beträgt etwa nur ein Sechstel von dem des Silbers. Es ist härter, polierbarer und chemisch widerstandsfähiger als Messing. Um es gegen organische Säuren gänzlich unempfindlich und daher für Hausgeräte (Löffel, Gabeln, Kannen, Teller, Leuchter etc.) geeignet zu machen, wird es galvanisch versilbert und liefert so die Alfénide-Waren, ist aber in der Neuzeit durch versilbertes Britannia-Metall vielfach verdrängt. Die Nickelmünzen des Deutschen Reichs enthalten auf 75 % Kupfer nur 25 % Nickel; dennoch sehen sie fast weifs aus. Da ferner das Nickel das elektrische Leitvermögen des Kupfers in hohem Maſse herabdrückt, so sind derartige Legierungen, die man als Patentnickel, Rheotan, Konstantan, Nickelin etc. bezeichnet, für die Elektrotechnik von hohem Wert, um den etwa zu starken elektrischen Strom durch Widerstände auf ein gewünschtes Mafs abzuschwächen.

Die Verbindungen des Kupfers. Die allgemeinste Kupferverbindung ist der Kupfervitriol $CuSO_4 + 5\,H_2O$. Derselbe wird im grofsen nach dem durch den Versuch Fig. 216 (S. 134) erläuterten Verfahren im reinen Zustand gewonnen, indem Kupfergranalien unter der Mitwirkung der Luft durch tropfende verdünnte Schwefelsäure gelöst werden. Die im Kupfer enthaltenen Edelmetalle und Verunreinigungen sammeln sich in Form eines schwarzen Schlammes im Lösungsbottich an. Ist die Schwefelsäure vollständig mit Kupfer gesättigt, so überläfst man die Lösung der Krystallisation, wobei sich das Salz in grofsen, blauen, leicht erkennbaren, triklinen Säulen (Fig. 217) abscheidet. Dieselben

erwittern an der Luft nicht, wenn sie chemisch rein, namentlich säurefrei sind. Aber bei 100° geben sie 4 Molekeln Krystallwasser, bei 200° auch die fünfte Molekel ab. Dadurch zerfallen sie in ein weifses Pulver, welches sich wieder bläut, wenn ihm Wasser zugefügt wird, und daher als Mittel dienen kann, um zu erkennen, ob eine Flüssigkeit, z. B. Alkohol, Wasser enthält.

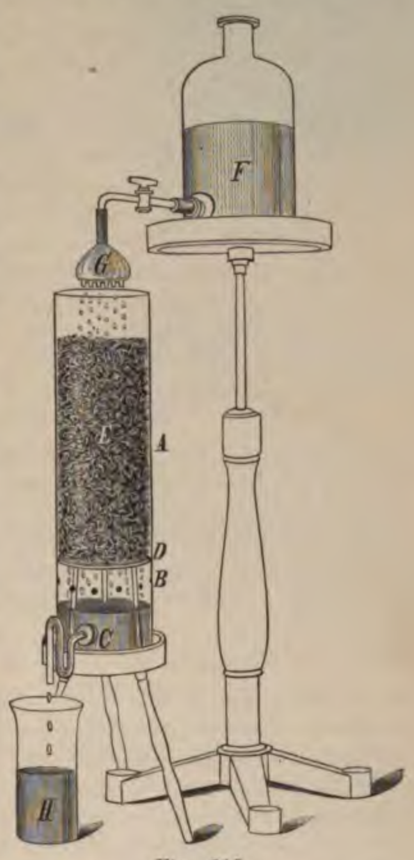


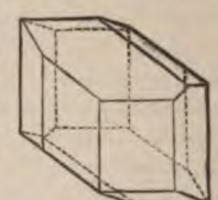
Fig. 216.
Bereitung des Kupfervitriols.

Der Kupfervitriol ätzt Wunden, aber nicht so heftig als der Höllenstein. Gegen die auf Pflanzen schmarotzenden Tiere wirkt er tödlich. Mit einem Gemisch von Kalkmilch und Kupfervitriollösung, welches unter der Bezeichnung B o u i l l o n b o r d e - a i s e bekannt ist, bespritzt man die Stöcke der Weinberge, um die Rebläuse zu vernichten. Die aus Kiefernstämmen hergestellten T e l e g r a p h e n s t a n g e n werden durch Kupfervitriol konserviert, indem man vor der Entrindung der Stämme durch dieselben die (eisenfreie) Vitriollösung hindurchprefst. Der Querschnitt einer so imprägnierten Stange läfst im Splint die blauen Kryställchen erkennen (besser nachweisbar durch gelbes Blutlaugensalz).

Versetzt man eine Kupfervitriollösung mit einer Sodalösung, so scheidet sich nach der Gleichung:

$$2\,Cu''(SO_4)'' + 2\,Na_2''(CO_3)'' + H_2O = Cu_2(CO_3)(OH)_2 + 2\,Na_2''(SO_4)'' + CO_2$$

ein grünblauer Niederschlag von b a s i s c h e m K u p f e r k a r b o n a t aus. Derselbe wird als Malerfarbe benutzt, wie auch das Pulver des in der Natur vorkommenden, ebenso zusammengesetzten M a l a c h i t s (B e r g g r ü n) und das Pulver der als tiefblaues Mineral bekannten K u p f e r l a s u r $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ (B e r g b l a u). Beim Gebrauch dieser Karbonate ist darauf zu achten, dafs sie sich in der Hitze unter Abgabe von Kohlendioxyd zu Oxyd zersetzen, also eine schwarze Farbe annehmen. Erhitzt man im Kugelrohr A (Fig. 218) die zu Kügelchen geformten und getrockneten Kupferkarbonatmassen, so wird sehr bald Kohlendioxyd entbunden, welches das in B befindliche Kalkwasser trübt.


Fig. 217.
Kupfervitriolkrystall.

Aus der Zusammensetzung jenes Karbonatniederschlags geht hervor, dafs die Base des zweiwertigen Kupferatoms

schwach ist. Hiermit steht auch die saure Reaktion der Kupfervitriollösung, aus welcher sich mit der Zeit kleine Mengen der Kupferbase ausscheiden, im Einklang (Hydrolyse).

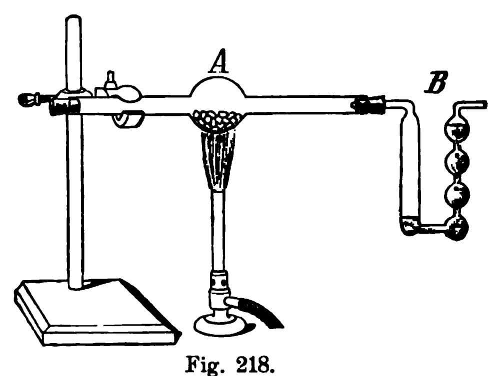


Fig. 218.
Zersetzung des Kupferkarbonats.

Das Kupferhydroxyd $Cu(OH)_2$ wird durch Kalilauge aus einer Kupfervitriollösung als hellblauer, im Überschuſs der Kalilauge unlöslicher Niederschlag gefällt, der sich schon beim Trocknen, schneller beim Erwärmen schwärzt, indem er unter Wasserverlust in das schwarze **Kupferoxyd** CuO, das mit dem Kupferhammerschlag identische Basisanhydrid, übergeht.

Durch Ammoniumhydroxyd scheidet sich aus einer Kupfersalzlösung basisches Kupfersulfat aus:

$$4\,Cu^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 6\,(NH_4)^{\cdot}(OH)' = Cu_4\,SO_7 + 3\,(NH_4)_2{}^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 3\,H_2O.$$

Aber durch überschüssiges Ammoniumhydroxyd löst es sich zu einer tiefblauen Flüssigkeit auf, deren Farbe noch in ganz verdünnten Kupfersalzlösungen zu erkennen ist. Diese für das Kupfer charakteristische Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$Cu_4\,SO_7 + 3\,(NH_4)_2{}^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 10\,(NH_4)^{\cdot}(OH)' = 4\,[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 13\,H_2O.$$

Es entsteht das Sulfat eines zweiwertigen, **Kuprammonium** genannten, komplexen Kations, ein Salz, welches auf Zusatz von Alkohol in tiefblauen Krystallen erhalten werden kann. Die Lösung dieses Salzes hat die merkwürdige Eigenschaft, Cellulose aufzulösen. Man zerstampfe 5 g kleingeschnittenes Filtrierpapier mit einer Lösung von 2,7 g Natriumhydroxyd in 17 g Wasser und füge nach einer Stunde 8 g Kupfervitriolpulver und konzentrierte Ammoniaklösung hinzu. Die so entstehende, gelatinöse, fadenziehende, klare, tiefblaue Flüssigkeit scheidet die Cellulose auf Zusatz einer Säure wieder aus. Es beruht hierauf eine Methode, Zeuge wasserdicht zu machen und künstliche Baumwolle herzustellen.

Eine andre tiefblaue Kupferlösung, die **Fehlingsche Lösung**, erhält man, wenn die Lösungen von 34,6 g Kupfervitriol in 1 *l* Wasser und von 173 g Seignettesalz und 60 g Natriumhydroxyd in 1 *l* Wasser miteinander vermischt werden. In ihr befindet sich wahrscheinlich ein Kupferatom an der Stelle zweier Wasserstoffatome des Anions $(C_4H_4O_6)''$ der Weinsäure, so daſs das komplexe Anion die Formel $(C_4\,H_2Cu\,O_6)''$ hat. Wird Traubenzucker mit dieser Lösung erwärmt, so wird derselbe oxydiert, und dabei scheidet sich der rote Niederschlag von Kupferoxydul Cu_2O aus, eine Reaktion, mittels deren man den Zucker im Harn der Diabetiker bestimmt.

Im **Kupferoxydul** Cu_2O sind die Kupferatome einwertig. Konzentrierte Salzsäure löst dasselbe zu einer farblosen Flüssigkeit, aus welcher beim Ver-

ännen das weifse, dem Silberchlorid $AgCl$ ähnliche Kupferchlorür $CuCl$ ällt. Aus der Lösung desselben scheidet der galvanische Strom doppelt soiel Kupfer an der Kathode aus als aus einer Kupfervitriollösung, welche durch en nämlichen Strom in einer zweiten Zelle elektrolysiert wird. Nach dem 'aradayschen Gesetz (S. 92) müssen demnach in der Kupferchlorürlösung die inwertigen, farblosen $Cu^{\cdot}$-ionen, welche man im Gegensatz zu den zweiwertigen, lauen Kupriionen die Kuproionen nennt, vorhanden sein. Beiderlei Kupfersnen haben dasselbe Atomgewicht 63,6; ihre verschiedenen Qualitäten, die hon durch die Farbe zum Ausdruck kommen, sind durch die ungleichen adungsmengen zu erklären. Löst man das Kupferoxyd in Salzsäure auf, so rhält man die grünblaue Lösung des Kupferchlorids $Cu^{\cdot\cdot}Cl_2''$.

Den beiden Oxyden und Chloriden des Kupfers entsprechen die zwei Sulfide, as Kuprisulfid CuS und das Kuprosulfid Cu_2S, die man auch als upfersulfid bezw. Kupfersulfür bezeichnet. Sie entstehen als schwarze iederschläge beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Kupri- bezw. Kuproalzlösung. Ferner bildet sich das Sulfür unter Glüherscheinung, wenn ein upferblechstreifen in Schwefeldampf eingesenkt wird.

Das nächst dem Vitriol wichtigste Kupfersalz ist das Kupferacetat $u(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$, gewöhnlich Grünspan (im engern Sinne) genannt. 's wird in entsprechender Weise wie der Vitriol gewonnen, wenn Kupfer nter der Mitwirkung der Luft in Essigsäure gelöst wird. Kocht man eine upferacetatlösung mit einer konzentrierten wäfsrigen Lösung von Arsentrioxyd, › scheidet sich der schön grüne Niederschlag aus, der als Schweinfurter rün bekannt ist (S. 148).

§ 72.

Die Daniellschen Ketten.

Die Metalle Magnesium, Aluminium, Zink, Kadmium, Eisen, Zinn und Blei sind in bsteigendem Grade nach ihrer Fähigkeit geordnet, bei gewöhnlicher Temperatur die Vasserstoffionen der verdünnten Schwefelsäure oder einer andern Säure zu verdrängen nd in Ionenform selbst an deren Stelle zu treten. Diese Fähigkeit läfst sich nach er Geschwindigkeit des Lösungsvorgangs und der während desselben entbundenen Värmemengen beurteilen. Die letztren beweisen, dafs der Energieinhalt der Ionen ner Metallgruppe geringer ist als der der Metalle selbst. Beim Blei ist das Ionierungsbestreben fast gleich Null.

Das Kupfer löst sich in der verdünnten Schwefelsäure erst durch die Mitwirkung er Luft auf, deren Sauerstoff den Säurewasserstoff zu Wasser oxydiert, wodurch dem Kupfer diejenige Energiemenge zugeführt wird, deren es zur Ionenbildung bedarf:

$$2Cu + 2H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + O_2 = 2Cu^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2H_2O.$$

Deine Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ sind also energiereicher als das Metall selbst. Noch mehr Wärme wird aufgenommen bei der Ionisierung der Metalle Quecksilber, Silber und Gold. Man kann also sagen, dafs die Ionisierungstension der Metalle dieser zweiten Gruppe leichsam negativ ist.

Die für je eine Grammvalenzmenge entbundenen bezw. aufgenommenen Ionisieungswärmen der Metalle beider Gruppen sind in der Tabelle XVIII. S. 282 verzeichnet.

Die Lösungstension eines Metalls der ersten Gruppe ist vergleichbar der Tendenz es Stoffs, sich in Wasser zu lösen, also seine Molekeln einzeln in der ganzen Wassersse zu verteilen, oder auch vergleichbar dem Bestreben einer komprimierten Gasmasse,

die ihr durch das Gefäfs gesetzten Schranken zu überwinden und sich auszudehnen. Das Magnesium hat gleichsam eine höhere Tension, sich zu expandieren als das Zink, und dieses eine höhere als das Eisen. Ihr verschiedenes Ionisierungsbestreben entspricht also einem verschiedenen, *durch ihre chemische Natur bedingten Ionisierungsdruck*. Beim Blei ist derselbe fast unmerklich. Für die Metalle der zweiten Gruppe aber ist der Ionisierungsdruck als negativ zu bezeichnen, was dahin zu verstehen ist, dafs die bereits in Lösung befindlichen Ionen dieser Metalle bestrebt sind, ihren Ionenzustand aufzugeben und sich an dem Metall, welches in die Lösung eines seiner Salze getaucht ist, in Metallform abzuscheiden.

Nun sind aber die Kationen der Metalle in der Lösung der Theorie nach mit positiven elektrischen Ladungen behaftet (§ 24). Es mufs sich also eine *elektrische Spannung* zwischen dem Metall und der Lösung seines Salzes, in die es eingesenkt ist, ausbilden. Bei einem Metall der ersten Gruppe ist die elektrische Spannung in der Richtung vom Metall zur Lösung positiv, d. h. positive Elektrizität ist bestrebt, in die Lösung (und *negative* Elektrizität vom Metall nach aufsen) zu gehen. Bei einem Metall der zweiten Gruppe ist die elektrische Spannung in der Richtung vom Metall zur Lösung negativ, also *positive* Elektrizität ist bestrebt, aus der Lösung in das Metall und von diesem nach aufsen überzugehen. Diese elektrischen Spannungen lassen sich in der Tat mit Hilfe eines *Voltmeters* (dessen Nadelausschlag je nach der Gruppe, welcher das in seine Salzlösung eingetauchte Metall angehört, nach der einen (—) oder anderen (+) Seite erfolgt) messen und sich in Vielfachen oder Bruchteilen der Spannungseinheit, des *Volt*, angeben (S. 89).

Innerhalb gewisser Grenzen müssen jene Spannungen auch von der Konzentration der Salzlösungen abhängen, und zwar in dem Sinne, dafs sich einerseits die elektrische Spannung zwischen einem Metall der ersten Gruppe und seiner Lösung verringert, wenn die Konzentration der letzteren steigt, und dafs sich anderseits die elektrische Spannung zwischen der Lösung des Salzes eines Metalls der zweiten Gruppe und dem Metall selbst vermehrt, wenn die Lösung konzentrierter wird.

Senkt man die Metalle in die Normallösungen ihrer Sulfate ein und mifst die Einzelspannungen nach Volt in der Richtung vom Metall zur Lösung, so ergibt sich folgende elektrische *Spannungsreihe der Metalle*:

Tabelle XVIII.

Metall		Ionisierungswärme in cal	Spannung in Volt	Metall		Ionisierungswärme in cal	Spannung in Volt
Magnesium	$Mg^{\cdot\cdot}$	+ 54 500	+ 1,24	Wasserstoff	$H^{\cdot}$	— 450	— 0,23
Aluminium	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$	+ 40 100	+ 1,05	Wismut	$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	?	— 0,49
Zink	$Zn^{\cdot\cdot}$	+ 17 500	+ 0,51	Kupfer	$Cu^{\cdot\cdot}$	— 7 900	— 0,56
Kadmium	$Cd^{\cdot\cdot}$	+ 9 200	+ 0,16	Quecksilber	$Hg^{\cdot}$	— 9 900	— 1,02
Eisen	$Fe^{\cdot\cdot}$	+ 11 100	+ 0,10	Silber	$Ag^{\cdot}$	— 25 300	— 1,05
Zinn	$Sn^{\cdot\cdot}$	+ 1 600	— 0,08	Platin		?	— 1,14
Blei	$Pb^{\cdot\cdot}$	— 250	— 0,06	Gold	$Au^{\cdot\cdot\cdot}$	— 31 000	— 1,35

Diese Zahlen lassen annähernd eine Parallelität zwischen Ionisierungswärme und Spannung erkennen. Für diejenigen Metalle, deren Sulfatlösungen in normaler Konzentration sich nicht herstellen lassen, sind die Spannungswerte berechnet. Der Spannungswert des Wasserstoffs ist mittels einer mit Wasserstoff gesättigten Palladiumelektrode gefunden. Die Richtigkeit dieser Spannungsreihe ist qualitativ leicht zu demonstrieren, denn ein Metall fällt aus der Lösung eines der folgenden Metalle dieses Metall aus. So werden Kupferlösungen durch Zink oder Eisen gefällt, nicht aber durch Silber oder Platin.

Beim Einsenken des Zinks in eine Normal-Zinksulfatlösung wird zwar zwischen beiden die Spannung von + 0.51 Volt erzeugt. Sie kann aber keine Elektrizitätsmengen (S. 89) in Bewegung setzen, solange in der Lösung nicht die Anionen $(SO_4)''$ disponibel werden.

Ferner haben die Cu˙˙ einer Vitriollösung **nur das Bestreben** in sich, an dem in die Lösung getauchten Kupfer sich zu entionisieren, werden aber daran gehindert, da sonst ein Überschufs der $(SO_4)''$ entstehen würde. Wenn nun beide Metalle und ihre Lösungen so zu einer galvanischen Kette kombiniert werden, dafs einer Mischung der Lösungen vorgebeugt wird, es also unmöglich gemacht wird, dafs sich die Cu˙˙ schon am Zink entladen, und wenn ferner das Kupfer mit dem Zink aufserhalb der Lösungen durch einen Schliefsungsdraht verbunden wird, so geben die Cu˙˙ des Kupfervitriols ihre Ladungen an das Kupfer ab und stellen dem Zink ihre $(SO_4)''$ zur Verfügung, so dafs vom Zink aus der Übergang von Zn˙˙ in die Zinkvitriollösung stattfinden kann. Somit werden positive Elektrizitätsmengen vom Kupfer und negative vom Zink in den Schliefsungsbogen befördert. Der den galvanischen Strom liefernde chemische Vorgang wird also durch die Gleichung ausgedrückt:

$$Zn + (SO_4)''Cu^{\cdot\cdot} = Zn^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + Cu.$$

Doch ist hervorzuheben, dafs der Vorgang in zwei Phasen zerfällt, welche zwar gleichzeitig, aber an verschiedenen Orten auftreten, nämlich in die Bildung neuer Zinkionen, welche am Zink, also an der **Lösungselektrode** oder **Anode** (—Pol), erfolgt, und in die Entladung der Kupferionen, welche am Kupfer, also an der **Ableitungs-**

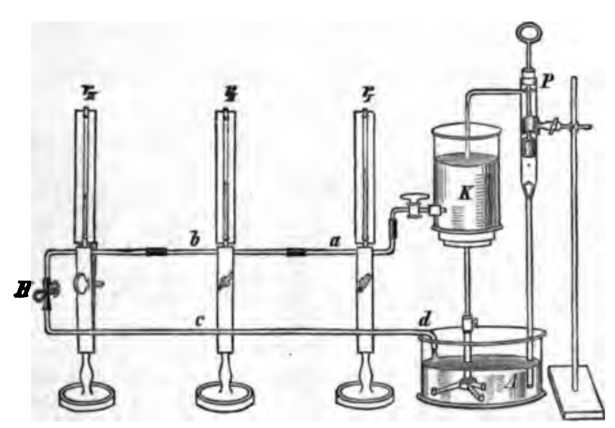


Fig. 219.
Vergleich einer galvanischen Kette mit einer Wasserleitung.

elektrode oder **Kathode** (+Pol), von statten geht (vergl. Versuch Fig. 208 S. 248). Diese beiden Einzelvorgänge addieren sich in ihrer Wirkung. Daher bildet sich an den Elektroden dieser galvanischen Kette eine Gesamtspannung von 0,51 + 0,56 = 1,07 Volt aus. Diese hebt gleichsam die Elektrizitätsmenge auf ein höheres Niveau, so dafs sie sich durch den ganzen Stromkreis bewegen kann. Insofern läfst sich das Strömen der Elektrizität mit der Bewegung des Wassers in einer Wasserleitung, wie sie das Modell Fig. 219 darstellt, vergleichen. Die (der Gesamtspannung der galvanischen Kette entsprechend wirkende) Pumpe P hebt das Wasser von dem tieferen Behälter A (der Anode vergleichbar) auf den höheren Behälter K (der Kathode vergleichbar), so dafs es, wenn der Hahn H geöffnet ist, durch die Leitung a b c d fliefsen kann, und zwar in einer Menge (Elektrizitätsmenge), welche wächst, wenn die Höhendifferenz der Behälter K und A wächst, und welche abnimmt, wenn der Widerstand in der Leitung steigt.[1]) So ist auch das **Ohmsche Gesetz** begreiflich gemacht, welches die drei

1) Der Vergleich ist nur insofern mangelhaft, als er nur das Strömen der einen Elektrizität, z. B. der positiven, veranschaulicht.

Gröfsen: Stromstärke i, Gesamtspannung π und Widerstand W des Str
nach der Gleichung:

$$i = \frac{\pi}{W}$$

zu einander in Beziehung setzt. Die Stromstärke i ist in jedem Querschnitt d Stromkreises, also auch innerhalb der galvanischen Kette, glei In letzterer aber, welche Elektrolyte enthält, ist sie mit dem Transp Stoffen verknüpft, denn Zink geht in Lösung, und Kupfer scheidet sich Quantität nach sind diese Stoffveränderungen durch das Faradaysche geregelt, nach welchem für je eine Ampère-Sekunde $^1/_2 \cdot {}^{65.4}/_{96540} = 0{,}000339$ g löst und $^1/_2 \cdot {}^{63.6}/_{96540} = 0{,}000329$ g Kupfer gefällt werden. Entsprechend dem Wassers in den Röhren r_I, r_{II} und r_{III} (Fig. 219) mufs die Spannung innerhalb bahn auf je ein Ohm ihres Widerstands um gleichviel abfallen. Nun b Widerstand der Strombahn aus zwei Teilen, dem Widerstand innerhalb d welcher w_i Ohm, und dem Widerstand im Schliefsungsbogen, welcher w_a Ohm möge. Also ist für 1 Ohm der Spannungsabfall $\frac{\pi}{(w_i + w_a)}$, und für w_i Oh $\frac{\pi \cdot w_i}{(w_i + w_a)}$ oder, da $i = \frac{\pi}{(w_i + w_a)}$ ist, $i\,w_i$ Volt. Wenn mithin der Stron Stärke i die gesamte Bahn passiert, so ist die **Klemmenspannung** Elektroden der Kette nur $k = \pi - i\,w_i$ Volt.

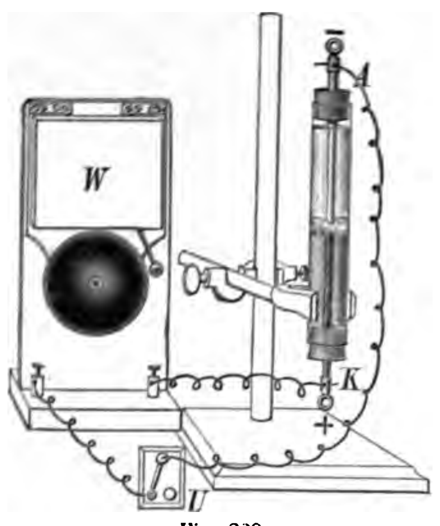


Fig. 220.
Eine Daniellsche Kette.

Die galvanischen Ketten Form

$$M_1 / M_1SO_4 / M_2SO_4 / M_2$$

wo M_1 und M_2 zwei Metalle heifsen **Daniellsche Ketten** ersten dieser Ketten wurden Kupfer benutzt. Die einfachste tion derselben zeigt Fig. 220. eines vertikalen Glasrohrs sind d stab K in einer konzentrierte vitriollösung und der Zinkstab verdünnten Zinkvitriollösung a Die Vermischung beider Lösun durch einen Wattepfropfen v Schaltet man mittels des Scha den äufseren Stromkreis den W ein, so läutet derselbe.

Die Kette $Zn / Zn^{\cdot\cdot}(SO_4)''$ (keinen Strom liefern, denn die $Zn^{\cdot\cdot}$ vitriollösung entladen sich nicht a Dagegen erzeugt die Kette $Zn/H_2^{\cdot\cdot}$ einen Strom. Aber ihre Spannu wie der Versuch S. 248 zeigt, einerseits die Zahl der in den Elektrolyten eindringenden $Zn^{\cdot\cdot}$ wächst, und w seits die entladenen Wasserstoffmassen die Kupferelektrode, welche sie mehr umhüllen, nur langsam verlassen, so dafs der Widerstand der Kette zunim derartige Kette ist **inkonstant**, und die Vorgänge, durch welche ihre Sc herbeigeführt wird, heifsen **Polarisation**. Dafs diese Kette konstant gemach Spannung wesentlich erhöht werden kann, wenn man sie durch Zufügung von Ku **depolarisiert**, also in eine Daniellsche Kette verwandelt, zeigt der Versuc Auf dem Rand eines Bechers ruht der Zinkring A, und auf dem Rand des let Tonzelle Z. In dieser steht der Kupferstab K, an dessen unterem Ende eine Kup

angenietet ist. Der Becher und die Tonzelle werden mit sehr verdünnter Schwefelsäure gefüllt, und die Elektroden A und K werden durch Drähte mit den Klemmschrauben B und C eines Weckers verbunden. Letztrer bleibt wegen der noch zu geringen Spannung völlig in Ruhe, schlägt aber sofort an, wenn man auf die Kupferscheibe eine kleine Menge Kupfervitriolpulver streut.

Für den praktischen Gebrauch hat man die Daniellsche Kette

$$Zn / Zn^{\cdot\cdot}(SO_4)'' / Cu^{\cdot\cdot}(SO_4)'' / Cu$$

in verschiedener Weise konstruiert. Die deutsche Telegraphenverwaltung bedient sich der Krügerschen Form Fig. 222. A ist der Zinkring. K ist eine mit einem Bleistab versehene Bleiplatte. Man füllt das Gefäfs mit 1 *l* Wasser, in welchem ein wenig Zinkvitriol gelöst ist, und bringt auf die Bleiplatte etwa 100 g Kupfervitriolkrystalle. Letztre lösen sich. Aber die Kupfervitriollösung erreicht wegen ihres höheren spezifischen Gewichts den Zinkring nicht, falls die Kette ruhig steht. Ihre Spannung beträgt etwa 1 Volt und bleibt lange ziemlich konstant, wenn für den Ersatz des verbrauchten Kupfervitriols gesorgt wird. Ihr Widerstand ist durchschnittlich 5 Ohm.

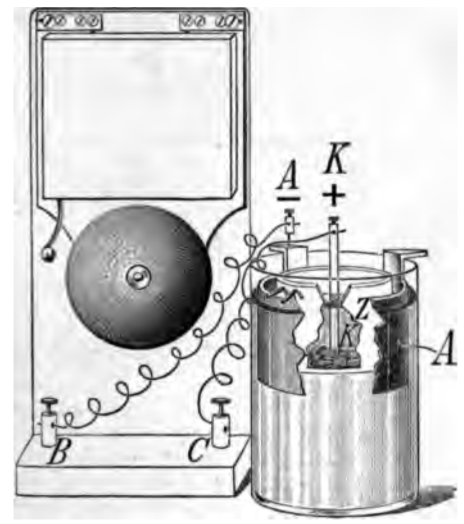


Fig. 221.
Aufhebung der Polarisation.

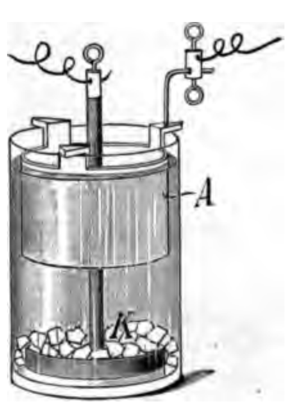


Fig. 222.
Krüger Element.

Statt des Zinks und Kupfers kann man beliebige Metalle wählen und sie nebst ihren Salzlösungen zu Daniellschen Ketten kombinieren. Im Apparat Fig. 223 sind fünf Daniellsche Ketten von gleichen Dimensionen mit Halbnormal-Nitratlösungen so aufgestellt, dafs jede einzelne Kette, wie der Grundrifs Fig. 224 zeigt, an ein Galvanoskop angeschlossen werden kann. Entsprechend der Tabelle XVIII (S. 282) sind die Spannungen dieser Ketten folgende:

I. $Zn/Zn^{\cdot\cdot}(NO_3)_2''/Cd^{\cdot\cdot}(NO_3)_2''/Cd$, $+0,51-0,16=+0,35$ Volt
II. $Zn/Zn^{\cdot\cdot}(NO_3)_2''/Pb^{\cdot\cdot}(NO_3)_2''/Pb$, $+0,51+0,06=+0.61$ „
III. $Zn/Zn^{\cdot\cdot}(NO_3)_2''/Cu^{\cdot\cdot}(NO_3)_2''/Cu$, $+0,51+0,56=+1,07$ „
IV. $Zn/Zn^{\cdot\cdot}(NO_3)_2''/Ag_2^{\cdot\cdot}(NO_3)_2''/Ag_2$, $+0,51+1,05=+1,56$ „
V. $Zn/Zn^{\cdot\cdot}(NO_3)_2''/Mg^{\cdot\cdot}(NO_3)_2''/Mg$, $+0,51-1,24=-0,73$ „

Demnach nehmen die Nadelausschläge des Galvanoskops von den Ketten I bis IV zu, und die Kette V bewirkt, dafs sich die Nadel nach der entgegengesetzten Seite bewegt. Schaltet man die Ketten der Metalle Zn/Cd, Cd/Pb, Pb/Cu und Cu/Ag hintereinander, so ist die Gesamtspannung dieser Reihe

$$(+0,51-0,16)+(+0,16+0,06)+(-0,06+0,56)+(-0,56+1,05)=1.56 \text{ Volt},$$

also gleich der Spannung der Kette Zn/Ag, und hierdurch kommt das Gesetz der

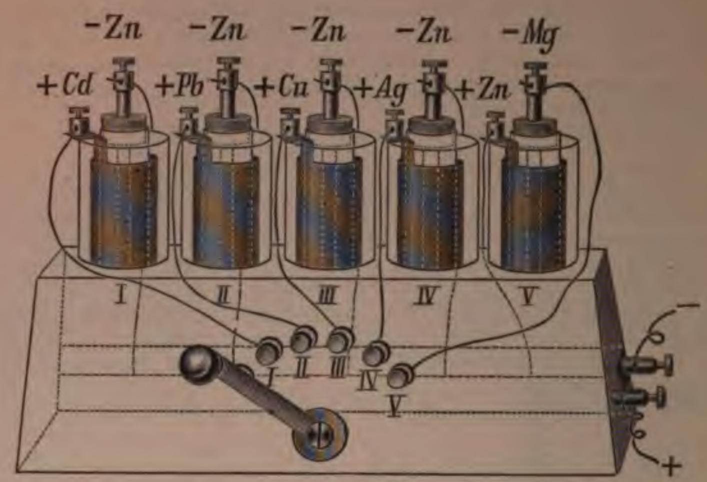


Fig. 223.
Verschiedene Daniellsche Ketten.

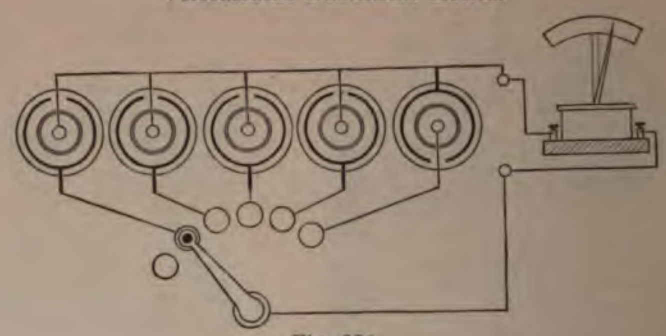


Fig. 224.
Grundriſs zur vorigen Figur.

Spannungsreihe zum Ausdruck, daſs die Spannung an den Elektro[den] einer Kette oder an den Endelektroden einer Reihe von Ketten e[ine] additive Eigenschaft ist.

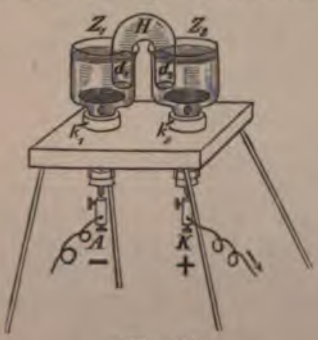


Fig. 225.
Reduktions-Oxydationskette.

Da die Entstehung des galvanischen Str[oms] der Daniellschen Ketten darauf beruht, daſs das [Me]tall der Lösungselektrode positive Ladungen [auf]nimmt, und die in der Lösung befindlichen [Ka]tionen des zweiten Metalls an dieses positive [La]dungen abgeben, so muſs sich auch jeder chemi[sche] Prozeſs zwischen einem Reduktions- und ei[nem] Oxydationsmittel zur Konstruktion einer K[ette] verwenden lassen, falls man dafür sorgt, daſs [der]selbe in zwei Phasen an je einer indifferenten E[lek]trode verläuft. Fig. 225 stellt einen solchen Fall [dar]. Z_1 und Z_2 sind zwei Zellen, die in den Pfropf[en k_1] und k_2 befestigt sind und in ihrer halsartigen [Ver]engung je eine Platinelektrode enthalten. In [der] Zelle Z_1 befindet sich eine Zinnchlorürlösung[, in] der Zelle Z_2 sowie in dem beide Zellen verbinde[nden]

Heber H eine angesäuerte verdünnte Kochsalzlösung. Bringt man nun auf die Elektrode der Zelle Z_2 einige Kryställchen von Quecksilberchlorid, so schlägt die Nadel des Galvanoskops, welches an A und K angeschlossen ist, in dem Sinne aus, dafs der positive Strom von K aus durch den Schliefsungsbogen geht. Der chemische Prozefs wird durch die Gleichung:

$$Sn^{\cdot\cdot}Cl_2'' + Hg^{\cdot\cdot}Cl_2'' = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}Cl_4'''' + Hg$$

dargestellt. An der Elektrode der Zelle Z_1 nehmen die Stannoionen $Sn^{\cdot\cdot}$ (das Reduktionsmittel) zwei positive Ladungen auf, um in Stanniionen $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ überzugehen, und die Quecksilberionen $Hg^{\cdot\cdot}$ des Quecksilberchlorids (des Oxydationsmittels) geben ihre positiven Ladungen an die Elektrode der Zelle Z_2 ab.

Aufgaben:

194. Der Strom eines Krüger-Elements, dessen Spannung 1 Volt, und dessen Widerstand 5 Ohm ist, geht durch ein Galvanometer. Dasselbe zeigt die Stromstärke von 0,05 Amp. an. Welchen Widerstand hat die Kupferdrahtspule dieses Instruments, und wie lang ist der Draht, wenn sein Durchmesser 0,1 mm beträgt?

195. Wie verhält sich die Klemmenspannung an den Elektroden eines Krüger-Elements, wenn der Schliefsungsdraht die Werte 2, 3, 4, 5, 10, 100 und 1000 Ohm annimmt?

196. Wieviel g Zink und Kupfervitriol werden in einer Stunde verbraucht, wenn der Strom von 5 hintereinander geschalteten Krüger-Elementen durch eine Drahtleitung von 500 Ohm geht?

197. Wie stark ist der Strom, der von 20 hintereinander geschalteten Krüger-Elementen durch eine 4 km lange und 1 qmm dicke Kupferdrahtleitung geht?

198. Wie stark ist der Strom, wenn die 20 Krüger-Elemente der vorigen Aufgabe in 2 Reihen zu je 10 Elementen parallel geschaltet werden?

§ 73.

Die Galvanoplastik und die elektrolytische Raffinerie des Kupfers.

Man konstruiere eine Daniellsche Kette von der Form der Fig. 226. Das Gefäfs A ist mit einer konzentrierten Kupfervitriollösung, welcher noch eine reichliche Menge Kupfervitriolkrystalle beigefügt sind, gefüllt. Im Holzdeckel B ist die Tonzelle C und mittels der Klemmschraube E der Kupferdraht D befestigt. Am untern Ende des letzteren ist eine horizontale Kupferplatte angenietet. In inniger Berührung mit dieser ist die blanke Münze d mittels Wachs angebracht, und mit geschmolzenem Wachs (Isolierungsmittel) ist auch die übrige Fläche der Kupferplatte sowie der Draht D, soweit er in die Flüssigkeit eintaucht, überzogen. Bei F ist mit dem Draht D der in die Tonzelle hinabragende Zinkklotz G leitend verbunden. Wird endlich noch Wasser nebst einigen Tropfen Schwefelsäure in die Tonzelle gebracht, so ist die Kette geschlossen. Die Kupferionen des Kupfervitriols schlagen sich auf der Münze metallisch nieder. Nach einigen Tagen ist dieser Kupferniederschlag 1 bis 2 mm dick und stellt nun, wenn er von der Münze abgehoben wird, einen festen Abdruck derselben mit umgekehrtem Relief dar.

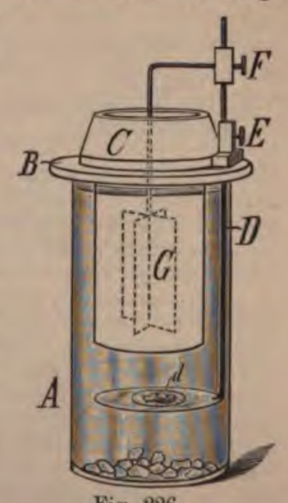


Fig. 226.
Galvanoplastischer Apparat.

Der Versuch erläutert das Verfahren der Galvanoplastik, desjenigen Zweiges der elektrochemischen Technik, welcher die Herstellung der Kupfermatrizen von reliefartigen Patrizen auf galvanischem Wege bezweckt. Diese Technik wird in ausgedehntem Mafse im Kunstgewerbe

und besonders zur Anfertigung der für den Buchdruck bestimmten Galvan trieben. Unter letzteren versteht man die in den Letternsatz einzuschaltenden platten, vermöge deren man den gedruckten Text mit Abbildungen versieht. U Galvano herzustellen, wird von dem Holzstock, in welchen der Xylograph n ihm gelieferten Vorlage die Zeichnung eingeschnitten hat, mittels erwärmter percha oder einer wachsartigen Ersatzsubstanz ein Abdruck geformt; von als der Patrize, nachdem er durch Einpinseln mit Graphitpulver leitend gem wird galvanoplastisch die Matrize erzeugt. Letzteres geschieht in der Weise, d die Patrize als Kathode gegenüber einer Kupferanode in ein besondres Kupfe bad einsenkt und durch dieses den einer Stromquelle entnommenen galv Strom leitet. Alsdann schlägt sich an der Patriz nieder, und ebensoviel Kupfer wird in Ionenfo der Anode dem Bad wieder zugeführt.



Fig. 227.
Vorgänge in der galvanoplastischen Zelle.

Diese Übertragung des Kupfers von der Ano der Kathode läfst sich leicht durch eine kleine Abä des Versuchs Fig. 208 S. 248 demonstrieren. In der (Fig. 208) bringe man eine Kupfervitriollösung u Kupferelektroden A und K, von denen A an dem balken befestigt ist. Leitet man nun den Strom von mulatoren durch die Zelle B und macht hierbei eines Stromwenders die Elektrode A bald zur K bald zur Anode, so zeigt die Wage in kurzer Z Zunahme bezw. Abnahme des Gewichts an. — A gender Versuch erläutert die Vorgänge, die in galvanoplastischen Bade stattfinden. In Fig. 22 eine Kupferplatte und K eine durchlöcherte Nick Das Gefäfs enthält mäfsig verdünnte Schwefelsäure. man den Strom von 5 Akkumulatoren durch die Z dafs A Anode und K Kathode ist, so geht, an K Wasserstoffblasen entweichen, von A aus K die Lösung, welche sich daher nach einigen Minute Durchmischt man alsdann die Lösung, indem man thode K auf- und abbewegt, so wird letztre inf Kupferniederschlags rot.

Die in der Tabelle XVIII verzeichneten Zahlen die Spannungen angeben, die sich zwischen einem und der Normallösung seines Salzes ausbilden, hab eine andere Bedeutung. Je gröfser diese Werte leichter also die Metalle den Ionenzustand annehm so schwieriger ist es, ihnen die Ladungen wieder ziehen und sie im metallischen Zustand wieder abzus Das Bestreben der verschiedenen Metallionen, ihre Ladungen festzuhalten, nennt m Haftintensität. Es hat sich nun ergeben, dafs die letztere jenen Spannung gleich ist, und dafs den Metallionen, wenn sie aus einer Salzlösung elektrolytisc schieden werden sollen, eine Spannung entgegenzusetzen ist, welche jene die I tension des Metalls ausdrückende Spannung um etwas übertrifft. Auch an de einer Zersetzungszelle, wenn die Anode aus einem indifferenten Leiter besteht, m bestimmte Minimalspannung herrschen, wofern die dort möglichen chemisch änderungen eintreten sollen; sie beträgt für die Sauerstoff enthaltenden Anion 2 Volt, für die Chlorionen 1,66 Volt. Demnach ist zur elektrolytischen Zersetz Sulfatlösungen den (indifferenten) Elektroden eine Gesamtspannung zu erteilen, mindestens um 2 Volt gröfser ist als die in der Tabelle XVIII verzeichnete nungswerte. Die minimale Zersetzungsspannung p einer Normal-Zi lösung ist $2+0{,}51=2{,}51$ Volt, die einer Normal-Eisenvitriollösung $2+0{,}1=$ und die einer Normal-Kupfersulfatlösung $2-0{,}56=1{,}44$ Volt. Ist die Klemm nung k, welche an den Elektroden durch den zugeführten Strom erzeugt w

ger als p, so vermag der Strom den Elektrolyten nicht zu passieren. Ist sie ößer, so geht der Strom durch den Elektrolyten mit einer Stärke i, welche $(k-p)/w$ ist, hindurch.

Sind in einem Elektrolyten mehrere Salze gemischt, so kann man die Kationen umgekehrter Reihenfolge ihrer Haftintensitäten ausfällen, wenn man die betreffenden dspannungen innehält. Die Zelle G (Fig. 228) trägt in ihrem unteren Tubus e kleine Platinanode A und auf ihrem oberen Rand *ab* die zur Kathode bestimmte tinschale S. Sie ist mit einem Elektrolyten gefüllt, der auf 1000 g Wasser 72 g kvitriol, 15 g Kupfervitriol und 50 g Schwefelsäure enthält. Die Kationen sind also $^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ und $H^{\cdot}$. An A und K sind die Ableitungsdrähte einer Batterie von 4 Akkulatoren angelegt, und außerdem befindet sich im Stromkreis noch ein Drahtwiderd von 60 Ohm. Sehr bald bedeckt sich die ganze Platinschale mit einem roten, nzenden Kupferüberzug. Wird aber der Drahtwiderstand ausgeschaltet, so fällt enüber der Platinanode vorwiegend schwarzes, schwammiges Zink aus. Letzteres l beim Reiben mittels eines Achatpistills weiß und glänzend, und werden auch die achbarten Teile der Platinschale gerieben, so nehmen sie den Glanz des Messings an, eit an ihnen außer Kupfer auch Zink abgeschieden ist.

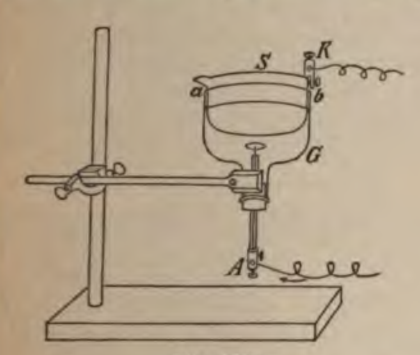


Fig. 228.
Elektrolyse eines Lösungsgemisches.

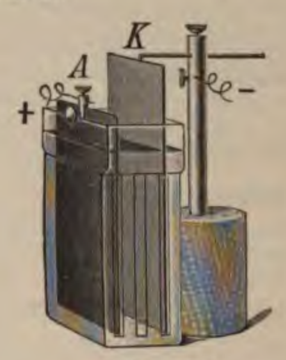


Fig. 229.
Elektrolyse eines Lösungsgemisches.

Dient als Anode in einer Zersetzungszelle ein lösliches Metall, so ist die Zerzungsspannung weit geringer. Immer aber wird der elektrolysierende Strom zunächst leichtere Arbeit ausführen, also aus einem Lösungsgemisch erst die Kationen von ingerer Haftintensität fällen und dann, wenn die Zahl dieser Ionen sich stark verert, auch die übrigen Kationen zur Abscheidung bringen. Der Trog der Fig. 229 hält in 1 *l* Wasser nur 2 g Kupfervitriol, aber 100 g Eisenvitriol und außerdem Schwefelsäure. A ist eine Kupferanode, K eine nach oben verstellbare Nickelkathode. hließt man die Zelle nebst einem Drahtwiderstand von etwa 12 Ohm in den Stromis eines Akkumulators ein, so fällt nur Kupfer aus. Nun hebe man die Kathode was empor, schalte den Widerstand aus und schließe noch 2 Akkumulatoren an. Sie deckt sich jetzt, soweit sie noch in den Elektrolyten eintaucht, mit einer schwarzen hicht, welche zumeist aus Eisen besteht.

So ist nun die elektrolytische Raffinerie des Rohkupfers verständlich. e Elekrotechnik verlangt das Kupfer von einer Reinheit, wie es durch die hüttennischen Prozesse allein nicht geliefert werden kann. Dem hammergaren Kupfer sind h 2 bis 3%, dem Schwarzkupfer sogar bis 10% fremder Elemente beigemengt. ide Kupfersorten werden fast immer elektrolytisch raffiniert. Man gießt sie zu m dicken, 1 qm großen Platten, hängt diese als Anoden in angesäuerte Kupfervitriolder gegenüber dünnen Kupferblechkathoden und elektrolysiert bei einer 0,5 Volt ht überschreitenden Klemmenspannung. Von den Anoden geht in erster Linie das pfer in Lösung, außerdem auch die Elemente von höherer Lösungstension, nämlich

Zink, Kadmium, Eisen und Arsen. Indessen verbleiben diese in der Lösung und scheiden sich an den Kathoden unter den obwaltenden Umständen nicht ab. Die übrigen Beimengungen des Anodenmaterials fallen in Pulverform an den Anoden in eine Rinne herab. Sie bestehen einerseits aus den Edelmetallen Silber, Gold und Platin, die wegen ihrer geringen Lösungstension nicht in Ionenform übergehen, anderseits aus Bleisuperoxyd, basischen Wismutverbindungen und Kupfersulfür. Aber der Kathodenniederschlag besteht aus **reinem Kupfer**. Dasselbe ist, weil es infolge eingeschlossenen Wasserstoffs porös ist, umzuschmelzen und mit Hilfe der S. 276 angegebenen Zuschläge dicht zu machen. Der Anodenschlamm wird wie der bei der Vitriollaugerei sich ansammelnde Schlamm (S. 278) mit Blei verschmolzen und auf die Edelmetalle verarbeitet. In der Union passieren täglich etwa 400 t Schwarzkupfer die elektrolytischen Bäder, und aus deren Anodenschlamm werden je 1000 bis 2000 kg Silber und Gold gewonnen.

Haben die Kathoden die Form von rotierenden Stäben, auf denen sich ununterbrochen längs der Axe fest angedrückte Achatkörper auf- und abbewegen, so lassen sich nahtlose Röhren von dichtem Kupfer direkt herstellen. (**Elmore-Verfahren**.)

Sowie die Arbeit, die von einem Wasserfall geleistet werden kann, aus dem Produkt der pro Sekunde fallenden Wassermenge und der Fallhöhe bestimmt wird, so mifst man die Arbeit des elektrischen Stroms durch das Produkt der pro Sekunde den Stromkreis passierenden Strommenge und der Spannung, also nach Volt-Ampère-Sekunden. Eine **Volt-Ampère-Sekunde**, auch **Watt-Sekunde** genannt, ist gleich 0,2362 cal oder gleich 10300 cm-g-Sek. 736 Watt-Stunden nennt man eine **Pferdekraft-Stunde** (H. P. St.). Nach letzterem Mafs wird gewöhnlich in der Technik bei elektrochemischen Vorgängen der Verbrauch an elektrischer Arbeit bestimmt.

Aufgaben:

199. Wie stark ist ein Strom, der in 1 Std. 4 Min. 10 Sek. 1,377 g Silber ausscheidet?

200. Wieviel g Kupfer werden in 20 Min. in einem galvanoplastischen Bade ausgeschieden, wenn die Badspannung 2 Volt, und der Widerstand zwischen den Elektroden 2,5 Ohm ist?

201. In welcher Zeit scheidet ein Strom von 2,7 Amp. 2 g Kupfer aus einer Kupfersulfatlösung aus?

202. Wieviel g Kupfer werden in einem galvanoplastischen Bade gefällt, wenn in einem dahinter geschalteten Knallgasvoltameter 500 ccm Knallgas bei 750 mm Barometerstand und 16° entwickelt werden?

203. In zwei parallel geschalteten Stromzweigen verhalten sich die Stromstärken wie 1:3. In welchem Verhältnis stehen die in diesen Zweigen ausgeschiedenen Mengen Silber bezw. Kupfer?

204. In welchem Gewichtsverhältnis fallen in drei parallel geschaltenen Stromzweigen die Elemente Kupfer, Silber und Nickel, wenn die Widerstände der Zweige 2 bezw. 3 und 4 Ohm betragen? (Gesetz: die Stromstärken in den Zweigen verhalten sich umgekehrt wie die Widerstände der Zweige.)

205. In den beiden Zweigleitungen eines Stroms befindet sich je ein Silber- und Kupfervoltameter. Die gefällten Metallmengen verhalten sich wie 9:4. Wie grofs ist der Widerstand im zweiten Zweige, wenn der im ersten 0,95 Ohm ist?

206. Wie grofs ist die Stromausbeute in Prozenten, wenn ein Strom von 0,5 Amp. in 6 Stunden 5,3 g Kupfer aus einer Kupferchlorürlösung fällt?

207. Welche Stromarbeit in H. P. St. ist zu leisten, wenn zwischen Platinelektroden aus einer Lösung von 5 kg Kupfervitriol bei einer Badspannung von 1,7 Volt alles Kupfer gefällt werden soll?

208. Eine Lösung von Kupferchlorür wird zwischen Platinelektroden 2 Std. 22 Min. elektrolysiert. Im dahinter geschalteten Knallgasvoltameter sind 292,2 ccm Knallgas bezogen auf den Normalzustand abgeschieden. An der Kathode sind 1,05 g Kupfer gefällt. Wie stark war der Strom, und wieviel Prozent betrug die Strommengenausbeute?

209. Eine Lösung von Kupferchlorür wurde bei einer Badspannung von 0,55 Volt und einer Stromstärke von 0,195 Amp. 2 Std. 22 Min. der Elektrolyse unterworfen. Wie grofs ist der Stromverbrauch in Wattstunden, und wieviel Kupfer würden in 24 H. P. St. ausgeschieden werden?

§ 74.

Das Quecksilber, Hydrargyrum, Hg = 200,3.

Geschichtliches und Produktion. Schon die Alten kannten das in Spanien vorkommende rote, glasglänzende Quecksilbersulfid, den Zinnober, den sie durch Mahlen und Schlämmen reinigten und als ihre beste rote Malerfarbe hochschätzten. Auch das aus demselben durch Erhitzen in eisernen Schalen dargestellte Metall, das silberglänzende, flüssige, aber feste Körper aufser den Metallen nicht benetzende Quecksilber, war ihnen bekannt und diente ihnen, wie es noch heute der Fall ist, zur Feuervergoldung. Trotzdem die Zinnobergruben von Almaden am Nordrand der Sierra Morena mehr als zwei Jahrtausende ausgebeutet, namentlich seit der Mitte des 16. Jahrhunderts zur Gewinnung des mexikanischen Silbers (S. 270) besonders stark in Anspruch genommen wurden, liefern sie noch jetzt im allgemeinen das meiste Quecksilber. Erhebliche Mengen erzeugt seit langem auch Östreich in Idria (Krain). Seit dem Jahre 1848 trat aber die Union als bedeutenderer Konkurrent in der Quecksilberproduktion auf und schaffte aus den Zinnoberlagern des metallreichen Kaliforniens durchschnittlich gleiche Quecksilbermengen wie Spanien auf den Markt.

Im Jahre 1900 wurden im ganzen 3288 t Quecksilber im Werte von $18\frac{1}{2}$ Mill. M, 1 kg zu 5,5 M ($^1/_{15}$ des Silberpreises) gewonnen, und zwar in folgenden Ländern:

Union (Kalifornien)	Spanien (Almaden)	Östreich (Idria)	Rufsland (Ural und Kaukasus)	Italien (Toskana)
1121 t	1112 t	481 t	304 t	270 t
34 %	33,8 %	14,6 %	9,2 %	8,2 %.

Verhüttung des Zinnobers. Fast alles Quecksilber wird aus Zinnober gewonnen. Die Verhüttung dieses Erzes bietet wenig Schwierigkeiten, denn schon die blofse Röstung genügt, da das Oxyd, welches hierbei entstehen könnte, schon bei 650° (S. 13) in Sauerstoff und Quecksilber zerfällt, letztres aber wegen seiner grofsen Flüchtigkeit (Siedepunkt 358°) in Dampfform den Ofen verläfst. Leitet man über erhitzten, in einer Porzellanröhre befindlichen Zinnober Sauerstoff, so verbrennt der Schwefel, und in der Vorlage ergibt sich ein Destillat von Quecksilber. Fig. 230 stellt den Längsschnitt eines alten Quecksilberofens von Idria dar. S ist ein Schachtofen. Die Erzmassen werden auf die übereinander gebauten, durchbrochenen Gewölbe gebracht und durch eine Feuerung A erhitzt, aus welcher nebst den heifsen Verbrennungsgasen reichliche Luftmengen emporsteigen. Die Quecksilberdämpfe kondensieren sich in einer Reihe von Kammern C, die zu beiden Seiten sich dem Schacht anschliefsen.

Das rohe Quecksilber wird zur Entfernung der mechanischen Verun gungen durch Leder gepreſst. Um es von beigemischten Metallen, wie Zink, Zinn etc., welche selbst in kleinen Mengen den Gebrauch des Quecks beeinträchtigen, zu befreien, wird es im Vakuum destilliert.

Eigenschaften. Wegen seiner merkwürdigen Eigenschaft, be wöhnlicher Temperatur flüssig zu sein, wurde das Quecksilber in frü Zeiten gar nicht als selbständiges Metall angesehen, sondern für einen gehalten, welcher mehr oder weniger in allen Metallen vorhanden wär die metallische Natur derselben bedingen sollte. Erst nachdem es im 18. hundert bei — 40 ⁰ in eine feste, hämmerbare Masse (S. 187) übergeführt nahm man es in die Reihe der Metalle auf. Das Quecksilber hat im Zustand das spezifische Gewicht 13,595, einen prächtigen Glanz und eine Zinn ähnliche Farbe. Bringt man kleine Mengen desselben in eine Porz oder Glasschale, so rundet es sich zu leicht beweglichen (quick, bewe lebendig) Kugeln ab, welche das Gefäſs nicht benetzen, aber an dessen



Fig. 230.
Quecksilberofen von Idria.

einen „Schweif“ hinterlassen, falls es fremde Metalle enthält. Letztre mindern auch seinen Glanz. Ein völlig glanzloses, graues Pulver stell Quecksilber dar, wenn man es mit Fett verreibt oder aus seinen Salzlös durch Reduktionsmittel fällt. Beim Erhitzen unter Luftabschluſs sied bei 358 ⁰. Hierbei bildet es einen farblosen Dampf, von welchem 22,4 Normalzustand 200,3 g wiegen. Da aber diese Zahl nach der spezifi Wärme 0,033 auch das Atomgewicht bedeutet, so ist die Einatomigkei Quecksilbermolekel erwiesen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt merkliche Verdampfung des Quecksilbers. Diese Tatsache ist zu be sichtigen, denn Quecksilberdämpfe sind giftig, wie auch alle Quecksilb bindungen, namentlich im gelösten Zustand.

Wie ein Edelmetall behält das Quecksilber an trockner und feuchter seinen Glanz bei. Erst nahe seinem Siedepunkt oxydiert es sich zu roten, krystallinischen Oxyd HgO. In Königswasser löst es sich zu Chlorid $HgCl_2$. Gegen Salpetersäure und Schwefelsäure verhält es sich Silber ähnlich. Im übrigen ist es chemisch wenig aktiv. Daher dient wissenschaftlichen Laboratorien als Sperrflüssigkeit bei gasometrischen Arb

berhaupt hat es sich zur Herstellung vieler Instrumente unentbehrlich ge-
acht. Die genaueren Barometer enthalten eine Quecksilberfüllung, ebenso
ie Thermometer, bei denen die Tatsache zur Geltung kommt, daſs sich das
uecksilber von -40° bis $+320^{\circ}$ nahezu gleichmäſsig ausdehnt.
röſsere Mengen Quecksilber sind für die Quecksilberluftpumpen er-
rderlich, die zur Evakuierung der elektrischen Glühlampen allgemein in
ebrauch sind.

In Berührung mit den andern Metallen mit Ausnahme von Eisen, Nickel
nd den Platinmetallen bildet das Quecksilber Amalgame. Besonders leicht
sen sich Silber und Gold in demselben auf, und daher werden die gröſsten
engen Quecksilber bei der Gewinnung dieser Metalle gebraucht. Das
atriumamalgam (S. 104) entsteht sogar unter Feuererscheinung; bei einem
atriumgehalt von 2 % ist es bereits fest. Das in galvanischen Elementen ge-
rauchte Zink nutzt sich, da es nicht chemisch rein ist (S. 247), ungleich-
äſsig ab. Dieser Mangel wird gröſstenteils gehoben, indem man das Zink
urch Eintauchen in eine Lösung amalgamiert, welche man erhält, wenn man
00 g Quecksilber in einem Gemisch von 250 g gewöhnlicher Salpetersäure und
50 g rauchender Salzsäure löst und der Flüssigkeit noch 1000 g dieser Salz-
ure hinzufügt.

Verbindungen. Je nachdem man die Salpetersäure bei gewöhnlicher
emperatur oder in der Hitze auf das Quecksilber einwirken läſst, bildet sich
nter Entwicklung von Stickstoffoxyd das Nitrat $Hg^{\cdot}(NO_3)'$ bezw. $Hg^{\cdot\cdot}(NO_3)_2''$.
der Lösung des ersten Salzes, des Merkuronitrats, sind die einwertigen
erkuroionen $Hg^{\cdot}$, in der des zweiten Salzes, des Merkurinitrats,
nd die zweiwertigen Merkuriionen $Hg^{\cdot\cdot}$ vorhanden. Überhaupt tritt die
rscheinung, daſs die Atome eines Metalles eine verschiedene Wertigkeit an-
ehmen, beim Quecksilber deutlich hervor, da dasselbe zwei Reihen ent-
prechender Verbindungen, die Merkuro- und die Merkuriverbindungen, bildet.
ene beiden Nitrate sind auch im festen, krystallisierten Zustand bekannt, doch
sen sie sich dann nur bei Gegenwart eines Überschusses von Salpetersäure
Wasser klar auf, während sie in reinem Wasser, wie fast alle löslichen
uecksilbersalze, unlösliche basische Verbindungen abspalten, eine Tatsache,
elche die geringen basischen Eigenschaften des Quecksilbers beweist.

Die Schwefelsäure löst das Quecksilber nur in konzentriertem Zustand und
der Hitze auf. Je nachdem das Metall oder die Säure im Überschuſs vor-
anden ist, erhält man das Merkuro- oder das Merkurisulfat, Hg_2SO_4
der $HgSO_4$. Beide Sulfate setzen, wenn sie klare Lösungen ergeben sollen,
nen noch gröſseren Säureüberschuſs voraus, als die Nitrate.

Versetzt man die Lösungen der beiden Nitrate mit den Lösungen der Alkali-
asen, so fallen nicht erst die beiden Quecksilberbasen, sondern direkt die
xyde nieder, nämlich das schwarze Merkurooxyd oder Quecksilber-
xydul Hg_2O und das gelbrote Merkurioxyd oder Quecksilberoxyd
gO, von denen sich letzteres auch direkt aus den Elementen bildet. Daſs
ch das Quecksilberoxyd schon bei 650° in Quecksilber und Sauerstoff zersetzt,
e Erscheinung, die für die Edelmetallnatur des Quecksilbers spricht, ist
reits S. 13 erörtert. Man gebraucht diese Verbindung in der Medizin und

zuweilen als Anstrichmittel der Eisenplatten der Ozeandampfer, um das Anwachsen der Muscheln zu verhüten.

Aus dem Merkuronitrat wird durch Chlorionen das gelblich weiſse Merkurochlorid HgCl gefällt, durch dessen Unlöslichkeit in Wasser die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Silber und Kupfer deutlich zum Ausdruck kommt. In der Hitze ist es vergasbar, ohne sich zu zersetzen, und daher hat man seine Dampfdichte bestimmen können, welche die Richtigkeit der Formel HgCl wahrscheinlich macht. Beim Übergieſsen mit Ammoniak bildet es das schwarze Merkuroammoniumchlorid NH_2Hg_2Cl, das Chlorid des komplexen Radikals NH_2Hg_2. Wegen dieses Verhaltens heiſst das Merkurochlorid Kalomel. Es wird als Heilmittel gegen Darmkrankheiten verwendet.

Das Merkurichlorid $HgCl_2$ wird in Gestalt eines weiſsen Sublimats durch Erhitzen eines Gemisches von Merkurisulfat und Natriumchlorid erhalten. Wegen dieser Darstellungsweise wird es selbst Sublimat genannt. Es löst sich bei 20°, ohne sich zu zersetzen, zu 7,4 Teilen in 100 Teilen Wasser auf, ist aber auch in Äther, Alkohol, ätherischen Ölen und Glycerin löslich, ein Umstand, der für seine medizinische Verwendung von Bedeutung ist. Wegen seiner relativ hohen Löslichkeit wirkt es von allen Quecksilberverbindungen (mit Ausnahme des Quecksilbercyanids) am giftigsten. Schon 0,2 g können ein Kind töten. Dennoch wird es, freilich in verdünnten Lösungen, sehr viel benutzt zum Desinfizieren der Wohnungen und zum Sterilisieren der Wunden der Kranken sowie der Instrumente und Hände der Chirurgen. Auch findet es Verwendung zum Imprägnieren der hölzernen Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen, die schon durch bloſses Eintauchen in Sublimatlösung vor Fäulnis geschützt werden. Man erkennt das Sublimat sehr leicht an der schwarzen Quecksilberfällung, welche eintritt, wenn seine mittels Salzsäure hergestellte Lösung mit Zinnchlorürlösung versetzt wird (S. 199). Ammoniumhydroxyd erzeugt in Merkurichloridlösungen einen weiſsen Niederschlag von Merkuriammoniumchlorid NH_2HgCl, der in der Medizin als weiſser Präzipitat verwendet wird.

Das dem Merkurichlorid entsprechende Merkurijodid HgJ_2 wird als scharlachroter, aus kleinen quadratischen Krystallen bestehender Niederschlag durch Vermischen einer Merkurichloridlösung mit der äquivalenten Menge einer Kaliumjodidlösung erhalten. Verreibt man die rote Substanz mit verdünnter Gummilösung, streicht diese auf ein Kartonpapier und legt letzteres nach dem Trocknen auf ein erwärmtes Ölbad, so gehen bei 126° die roten quadratischen Krystalle in gelbe rhombische über. Beim Reiben der gelben Krystalle mittels eines Achatpistills findet unter Wärmeentwicklung die Rückverwandlung in die stabilere, rote Form statt. Das Merkurijodid bietet daher ein treffliches Beispiel des Dimorphismus. Ein Überschuſs des Kaliumjodids löst das gefällte Merkurijodid wieder auf. Dem Kaliumjodid ähnlich verhält sich das Kaliumcyanid, denn auch dieses löst die von ihm in Merkurichloridlösungen erzeugte Fällung wieder auf. Es entstehen hierbei die Kaliumsalze der Quecksilberjodwasserstoffsäure $H_2^{\cdot\cdot}(HgJ_4)''$ bezw. Quecksilbercyanwasserstoffsäure $H_2^{\cdot\cdot}(HgCy_4)''$. Daſs in denselben das Quecksilberatom mit dem Jod bezw. Cyan zu einem komplexen Anion ver-

bunden ist, ergibt sich aus der Unveränderlichkeit jener Lösungen gegen die Basen der Alkalien (s. Silber).

Vom Quecksilber ist mit Sicherheit nur ein Sulfid, das Merkurisulfid HgS bekannt. Es bildet sich in Form einer schwarzen, amorphen, nur in Königswasser löslichen Masse schon beim Zusammenreiben von Schwefel und Quecksilber, schneller beim Erhitzen dieses Gemisches oder beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Merkurisalzlösung. Diese schwarze amorphe Form verwandelt sich durch mehrstündiges Erwärmen unter einer Kaliumhydrosulfidlösung bei 50 ° in die rote krystallinische Form, welche als künstlicher Zinnober in der Malerei beliebt ist, aber nicht zum Anstrich von Metallen verwendet werden darf.

Aufgaben:

210. Welches sind die Koeffizienten der Reaktionsgleichungen:

$x Hg + y HNO_3 = z HgNO_3 + u H_2O + v NO$,

$x Hg + y HNO_3 = z Hg(NO_3)_2 + u H_2O + v NO$,

$x HgCl_2 + y SO_2 + z H_2O = u HgCl + v H_2SO_4 + w HCl$,

$x NH_2HgCl = y NH_3 + z HgCl + u N$.

211. Welches ist das Atomgewicht und das Molekulargewicht des Quecksilbers, wenn seine spezifische Wärme 0,033, und sein Dampf 6,98 mal schwerer ist als Luft?

212. Welche Formel hat das Quecksilberchlorid, wenn dasselbe 28,77 % Chlor enthält, und 1 g seines Dampfs im Normalzustand den Raum von 79,7 ccm einnimmt?

213. Wieviel Prozent Kupfer enthält ein Kupferamalgam, wenn 1,5 g desselben nach dem Lösen in heifser Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Kaliumhydroxyd 1,633 g des Gemisches der beiden Oxyde ergeben?

214. Aus 100 g eines Lösungsgemisches von Silbernitrat und Merkurinitrat werden in 2 Std. 5 Min. bei einer Stromstärke von 2 ccm Knallgas pro Min. die Metalle Silber und Quecksilber vollständig gefällt. Nach dem Verdampfen des Quecksilbers bleiben 1,270 g Silber zurück. Wieviel g jedes der beiden Salze sind in der Lösung gewesen?

VII. Gruppe des Chroms.

§ 75.

Das Chrom, Chromium, $Cr = 52,1$.

Das wichtigste Mineral des Chroms ist der schwarze, dichte Chromeisenstein $Fe(CrO_2)_2$. Er wird aus Norwegen, in gröfseren Mengen aus Kleinasien eingeführt. Auch in Nord-Amerika kommt er reichlich vor.

5 g dieses Minerals mische man, nachdem es in einer Achatschale fein pulverisiert ist, mit 15 g eines Gemenges aus gleichen Teilen Pottasche und Kalisalpeter und erhitze die Masse eine halbe Stunde mittels des Hempelschen Ofens (S. 152) in einem Porzellantiegel. Nach dem Erkalten des letzteren lauge man das Glühprodukt mit 200 ccm heifsem Wasser aus und scheide den roten Rückstand des Eisenoxyds Fe_2O_3 durch Filtration ab. In dem intensiv gelben Filtrat befindet sich das Kaliumchromat K_2CrO_4 in Lösung. Dieses ist

[illegible] der an sich nicht darstellbaren, zweibasischen **Chromsäure** [illegible] das Anion $(CrO_4)''$ sich ähnlich wie das Anion $(SO_4)''$ der Schwefel[illegible]säure. Versetzt man die gelbe Kaliumchromatlösung mit verdünnter [illegible]säure, so nimmt sie eine rote Farbe an, weil das dem Kaliumsalz der [illegible]schwefelsäure $K_2S_2O_7$ (S. 127) entsprechende, rote **Kaliumdichromat** [illegible] entsteht:

$$K_2^{\cdot\cdot}(CrO_4)'' + H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = K_2^{\cdot\cdot}(Cr_2O_7)'' + K_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + H_2O.$$

Nach teilweisem Eindampfen scheidet sich dieses Salz leicht in roten Krystallen wasserfrei aus. Fügt man der Lösung derselben die der Gleichung:

$$K_2^{\cdot\cdot}(Cr_2O_7)'' + 2\,K^{\cdot}(OH)' = 2\,K_2^{\cdot\cdot}(CrO_4)'' + H_2O$$

angemessene Menge Kaliumhydroxydlösung hinzu, so bildet sich wieder das gelbe Chromat, welches ebenfalls gut krystallisiert und zwar in der dem Kaliumsulfat isomorphen Gestalt.

Nach einem ähnlichen Verfahren, wie jene Versuche es zeigen, wird der Chromeisenstein in chemischen Fabriken auf Kaliumchromat und Kaliumdichromat verarbeitet. Doch zieht man es in letzter Zeit vor, die billigeren und leichter löslichen Natriumsalze $Na_2CrO_4 + 10\,H_2O$ und $Na_2Cr_2O_7 + 2\,H_2O$ zu gewinnen, und zwar in der Weise, dafs man ein inniges Gemisch von Chromeisenstein und gebranntem Kalk bei Luftzutritt stark glüht, das entstandene Calciumchromat $CaCrO_4$ mit heifser Sodalösung in das Natriumchromat überführt und die vom Calciumkarbonat abfiltrierte Lösung entweder direkt oder nach Zusatz von Schwefelsäure krystallisieren läfst.

Nach den Gleichungen:

$$Na_2^{\cdot\cdot}(CrO_4)'' + Ba^{\cdot\cdot}Cl_2'' = BaCrO_4 + 2\,Na^{\cdot}Cl',$$

$$Na_2^{\cdot\cdot}(CrO_4)'' + Zn^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = ZnCrO_4 + Na_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'',$$

$$Na_2^{\cdot\cdot}(CrO_4)'' + Pb^{\cdot\cdot}(C_2H_3O_2)''_2 = PbCrO_4 + 2\,Na^{\cdot}(C_2H_3O_2)'$$

werden die gelben, in Wasser unlöslichen Chromate des Baryums, Zinks und Bleis gefällt, welche nach dem Verreiben mit Firnis oder Leimwasser in der Malerei gebraucht werden. Das frisch gefällte **Chromgelb** $PbCrO_4$ geht, wie es ein Versuch im Reagensglas beweist, durch Erwärmen mit einer beschränkten Menge einer Kaliumhydroxydlösung in das rote basische Chromat Pb_2CrO_5, **Chromrot** oder **Chromzinnober** genannt, über:

$$4\,PbCrO_4 + 2\,K^{\cdot}(OH)' = Pb_2CrO_5 + K_2^{\cdot\cdot}(CrO_4)'' + H_2O.$$

Durch Hinzufügen einer kalten, konzentrierten Kaliumdichromatlösung zu dem anderthalbfachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure erhält man nach dem Erkalten der Masse die braunroten, hygroskopischen Prismen von **Chromtrioxyd** CrO_3, in welchem das Chromatom sechswertig ist. Das Chromtrioxyd ist das Anhydrid der Chromsäure, welche sich in Form der roten, sauer reagierenden Lösung der Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$ ergibt, wenn das Chromtrioxyd in Wasser gebracht wird. Schon bei mäfsigem Erwärmen im Reagensglas zerfällt das Chromtrioxyd in **Chromoxyd** Cr_2O_3 und Sauerstoff:

$$4\,CrO_3 = 2\,Cr_2O_3 + 3\,O_2.$$

Es ist demnach ein kräftiges Oxydationsmittel. Tröpfelt man aus einer Pipette reinen Methylalkohol auf Chromtrioxyd, so ist die Oxydation so heftig, dafs

ih der Alkohol entzündet. Auch das Gemisch von Kaliumdichromat und nzentrierter Schwefelsäure übt kräftige oxydierende Wirkungen aus, von nen namentlich in der organischen Chemie oft Gebrauch gemacht wird. Beim hitzen jenes Gemisches im Kolben wird reichlich Sauerstoff entbunden:

$$2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4 = 4KCr(SO_4)_2 + 8H_2O + 3O_2.$$

urch Auslaugen des Kolbeninhalts erhält man eine anfangs grüne, später violett erdende Lösung, aus welcher der dem Aluminiumalaun entsprechende Chrom-laun $KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$ in schönen Oktaedern krystallisiert. Schneller nd schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Chromalaunbildung, wenn nem Gemisch der sich leicht zu Aldehyd $CH_3 \cdot CHO$ oxydierende Alkohol $H_3 \cdot CH_2OH$ oder andere Reduktionsmittel, wie Schwefeldioxyd und Schwefel-asserstoff, zugefügt werden.

Während Ammoniak eine Kaliumchromatlösung unverändert läfst, bringt s in der Chromalaunlösung, wie in der Lösung des Aluminiumalauns, einen iederschlag hervor. Derselbe stellt die bläulichgraue Chrombase $Cr(OH)_3$ ar, ein Beweis, dafs in der Chromalaunlösung die violetten, dreiwertigen hromiionen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ vorhanden sind. Auch durch Schwefelammonium wird die hrombase gefällt, da das Chromsulfid, welches entstehen könnte, durch das Wasser sehr leicht zersetzt wird. Mit verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure nd Essigsäure bildet die Chrombase die violetten Lösungen des Chromi-ulfats $Cr_2(SO_4)_3$ bezw. Chromichlorids $CrCl_3$ und Chromiacetats $Cr(C_2H_3O_2)_3$, von denen letzteres, wie das Aluminiumacetat, in der Färberei ls Fixiermittel für die der Beizen bedürfenden Farbstoffe (S. 255 An-merkung 2) viel benutzt wird.

Gegen die Basen der Alkalien verhalten sich die Chromisalze ebenfalls len Aluminiumsalzen ähnlich, da die Chrombase im Überschufs der Alkalien gelöst wird, also letzteren gegenüber die Rolle einer Säure spielt. Es entstehen die Chromite des Kaliums bezw. Natriums, $K^{\cdot}(CrO_2)'$ bezw. $Na^{\cdot}(CrO_2)'$. Doch scheidet sich aus ihnen beim Erhitzen die Chrombase wieder ab:

$$K^{\cdot}(CrO_2)' + 2H_2O = K^{\cdot}(OH)' + Cr(OH)_3.$$

Der Chromeisenstein ist als das Ferrosalz der chromigen Säure $HCrO_2$ anzusehen.

Beim Glühen der Chrombase bleibt das grüne Chromoxyd Cr_2O_3 zurück. Noch schöner ist die Farbe, wenn man es durch Erhitzen eines Gemisches gleicher Teile Kaliumdichromat und Borsäure und durch Kochen des entstehenden Chromborats $Cr_2(B_4O_7)_3$ mit Wasser darstellt. Das Chromoxyd färbt Glas-flüsse grün und findet daher in der Porzellan- und Glasmalerei Verwendung. Ihm verdanken auch Smaragd und Serpentin ihre grüne Farbe.

Ein Versuch, aus den Chromisalzlösungen das metallische Chrom auf gal-vanischem Wege darzustellen, ist unter gewöhnlichen Umständen ohne Erfolg. Vielmehr besteht die Wirkung des elektrischen Stroms darin, dafs sich an der Kathode Wasserstoff entwickelt, und der an der Anode abgeschiedene Sauerstoff das Chromisalz zu Dichromsäure oxydiert. Denn bringt man eine Lösung von 1 g Chromsulfat in 75 g Wasser, welchem man 7 g Schwefelsäure zugemischt hat, in ein U-Rohr und elektrolysiert sie zwischen einer Platin-kathode und einer stabförmigen Bleianode mit Hilfe eines Stroms von 6 Akku-

mulatoren, so zeigt die Flüssigkeit nach einer Stunde im Anodenschenkel eine gelbrote Farbe.

Wohl aber kann man das metallische Chrom mittels des elektrischen Stroms erhalten, wenn man sich des letzteren als Wärmequelle bedient. Das Chromoxyd ist durch Kohle nur bei Zufuhr großer Wärmemengen reduzierbar, wie sie der elektrische Flammenbogen zur Verfügung stellt. Letzterer bewirkt, daß sich aus dem Gemisch von Chromoxyd und Kohle ein Chromregulus bildet. Wendet man statt des Chromoxyds den gepulverten Chromeisenstein an, so erhält man ein Ferrochrom mit 60% Chrom. — Leichter aber und in großen Blöcken, die frei von Kohlenstoff sind, wird das Chrom durch Reduktion des Chromoxyds mittels des Aluminiumpulvers gewonnen (S. 258).

Das Chrom ist ein weißes, silberglänzendes, an der Luft beständiges Metall vom spezifischen Gewicht 6,8 und einer solchen Härte, daß es Glas ritzt. Es schmilzt erst bei etwa 3000°. Seine wesentlichste Verwendung findet es, wie auch das Ferrochrom, in der Eisenindustrie zur Bereitung eines Stahls, der nicht bloß härter, sondern auch zäher als der gewöhnliche Stahl ist.

Gegen Salpetersäure ist das Chrom unempfindlich. Dagegen löst es sich in warmer, verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, und zwar entstehen bei Luftabschluß blaue Lösungen. In diesen ist das Chrom in Gestalt der zweiwertigen Chromoionen $Cr^{\cdot\cdot}$ vorhanden, die aber bei Zutritt der Luft sehr bald in die violetten Chromiionen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ übergehen.

Das Chrom bietet somit ein Beispiel für die öfter vorkommende Erscheinung, daß ein Metallatom mit verschiedener Valenz auftritt, und daß es in seinen geringern Valenzen als Kation und in seinen höheren Valenzen in Verbindung mit Sauerstoff als Anion fungiert.

Aufgabe:

215. Welches sind die Koeffizienten der Reaktionsgleichungen:

a) $x Fe(CrO_2)_2 + y CaO + z O_2 = u CaCrO_4 + v Fe_2O_3$,
b) $x K_2Cr_2O_7 = y K_2CrO_4 + z Cr_2O_3 + u O_2$,
c) $x K_2Cr_2O_7 + y H_2SO_4 + z SO_2 = u KCr(SO_4)_2 + v H_2O$,
d) $x Cr_2(SO_4)_3 + y H_2O + z O_2 = u H_2SO_4 + v H_2Cr_2O_7$,
e) $x K_2Cr_2O_7 + y H_3BO_3 = z Cr_2(B_4O_7)_3 + u K_2B_4O_7 + v H_2O + w O_2$,
f) $x Cr_2(B_4O_7)_3 + y H_2O = z Cr_2O(OH)_4 + u H_3BO_3$.

§ 76.

Das Molybdän, Molybdaenum, Mo = 96,0.
Das Wolfram, Wolframium, W = 184,0.
Das Uran, Uranum, U = 239,5.

Diese drei Metalle schließen sich nach den Formeln ihrer Verbindungen an das Chrom an, da ihre Atome in einer entsprechend wechselnden Valenz auftreten. Am bekanntesten sind die Trioxyde und die von diesen ableitbaren Salze.

In der Natur sind sie nur wenig verbreitet. Das Molybdän findet sich meistens als Molybdänglanz MoS_2, dessen Äußeres an den Graphit oder Bleiglanz, mit denen er früher oft verwechselt wurde, erinnert. Durch Rösten dieses Sulfids ergibt sich das weiße Molybdäntrioxyd MoO_3. Dasselbe ist in Wasser wenig, aber

leicht löslich in Ammoniak und den Basen der Alkalien, mit denen es die farblos krystallisierenden **Molybdate** $(NH_4)_2MoO_4$ bezw. $Na_2MoO_4 + 10H_2O$ bildet.

Das **Wolfram** kommt hauptsächlich als schwarzes, der Hornblende ähnliches **Ferrowolframat** $FeWO_4$ unter dem Namen **Wolframit** vor. Beim Schmelzen des Wolframitpulvers mit Soda erhält man das in Wasser lösliche, farblos krystallisierende **Natriumwolframat** $Na_2WO_4 + 2H_2O$. Man verwendet dieses Salz häufig zur Imprägnierung der Zeuge, namentlich der Ballkleider, um einer etwaigen Entflammung derselben vorzubeugen (S. 254). Aus seiner Lösung scheidet sich auf Zusatz von Säuren die in Wasser unlösliche Wolframsäure aus, welche beim Glühen das gelbliche **Wolframtrioxyd** WO_3 hinterläfst.

Das wichtigste Uranerz ist die namentlich in Joachimstal in Böhmen geförderte **Pechblende** $U(UO_4)_2$, das Uranat des vierwertigen Uranatoms. Sie löst sich in Salpetersäure zu **Uranylnitrat** $UO_2(NO_3)_2$ auf, dem gelblichgrünen salpetersauren Salz des zweiwertigen, als Kation fungierenden Uranylradikals UO_2. Dieses Salz läfst beim Glühen das gelbe **Urantrioxyd** UO_3 zurück. Durch Zusammenschmelzen des letzteren mit Soda erhält man das hellgrüne **Natriumdiuranat** $Na_2U_2O_7 (+ 6H_2O)$, welches den Glasflüssen eine gelbliche Farbe und das Vermögen erteilt, nur die grünen Strahlen des Sonnenlichts zu reflektieren und ultraviolettes Licht in grünes, sichtbares Licht umzuwandeln (**fluoreszierende Urangläser**).

Die äufserst harten und strengflüssigen Metalle Molybdän, Wolfram und Uran hat man erst in der Neuzeit in **regulinischer** Form dargestellt, und zwar durch Reduktion der Trioxyde entweder mittels des Kohlenstoffs im elektrischen Flammofen oder mittels des Aluminiums. Die Metalle sind weifs und an der Luft ziemlich beständig. Ihre spezifischen Gewichte sind sehr hoch, nämlich 9,01 bezw. 19,13 und 18,7. Molybdän und Wolfram spielen in der Stahlindustrie eine ähnliche Rolle wie das Chrom.

Von dem Uran und seinen Verbindungen gehen Strahlen aus, welche man nach dem Entdecker die **Becquerelstrahlen** nennt (1896). Dieselben zeigen ein ganz überraschendes, noch nicht aufgeklärtes Verhalten, welches in erheblich höherem Grade an den aus der Pechblende dargestellten Baryumpräparaten hervortritt und hier wahrscheinlich von einem besonderen, als **Radium** bezeichneten Element verursacht wird. Die Becquerelstrahlen sind ein Gemisch von Strahlen verschiedener Wirksamkeit. Im allgemeinen werden sie vom Auge nicht wahrgenommen. Nur einige Präparate leuchten mit einem grünlichen, im Dunkeln sehr wohl sichtbaren Licht. Die Becquerelstrahlen werden nicht reflektiert und gebrochen, sondern durchdringen andere Körper, selbst undurchsichtige, in gerader Richtung. Am leichtesten machen sie sich gegen eine photographische Platte bemerkbar, selbst dann noch, wenn diese mehrfach von schwarzem Papier umgeben ist. Das merkwürdigste an diesen Erscheinungen ist der Umstand, dafs die **radioaktiven** Präparate, obwohl von ihnen dauernd Energie ausgeht, sich weder chemisch verändern, noch einen merklichen Gewichtsverlust erleiden.

§ 77.

Das Mangan, Manganium, Mn = 55,0.

Das Mangan zeigt in chemischer Hinsicht vielfache Beziehungen zum Chrom, indessen übertrifft es dieses durch eine noch gröfsere Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen. Es ist ein steter Begleiter der Eisenerze, tritt aber auch in selbständigen Mineralien auf, von denen der oxydische **Pyrolusit**, eine schwarze, erdige oder krystallinische Masse, in welcher das Dioxyd MnO_2 vorwaltet, das wichtigste ist. Die für dieselbe gebrauchte Bezeichnung „Braunstein“ rührt wahrscheinlich daher, dafs das Mineral auf den Töpfergeschirren die bekannte braune Glasur erzeugt.

Grofse Mengen Braunstein werden in der Eisenindustrie verarbeitet, welche im Deutschen Reich im Jahre 1898 nicht weniger als 130 000 t Manganerz im Werte von 5 1/4 Mill. M., zumeist vom Kaukasus, importierte. Man fabriziert durch Reduktion der Gemische von Eisen- und Manganerzen in besonderen Hochöfen bei hohen Temperaturen Legierungen von Eisen und Mangan, und zwar das weifse Spiegeleisen mit 10 bis 20 % und das bronzefarbige Ferromangan mit 20 bis 80 % Mangan. Auch metallisches Mangan wird jetzt in grofsen Blöcken hergestellt, indem man die pulverisierten und gereinigten Manganoxyde mittels des Aluminiumpulvers reduziert.

Das Mangan ist ein stark glänzendes, etwas gelbliches, an trockner Luft haltbares Metall vom spezifischen Gewicht 7,2 bis 8 und einem sehr hohen Schmelzpunkt. Es ritzt den härtesten Stahl, ist aber so spröde wie Glas und daher als solches nicht verwendbar. Man gebraucht es in der Kupferindustrie, um den Gufsstücken des Kupfers und seiner Legierungen eine höhere Festigkeit und Zähigkeit zu verleihen (S. 276). Die zu elektrischen Widerständen und Mefsinstrumenten verwendeten Kupfer-Nickellegierungen nehmen durch Manganzusätze einen noch höheren Widerstand an und bieten ferner den Vorteil, dafs sich der Widerstand in dem Temperaturintervall von 10 bis 30° nicht ändert und überhaupt während langen Gebrauchs der Instrumente konstant bleibt.

Der Braunstein gibt in der Hitze einen Teil seines Sauerstoffs ab und diente daher früher zur Darstellung desselben. Das Quantum des freiwerdenden Sauerstoffs richtet sich nach der Temperatur. Die Vorgänge sind

bei gelinder Rotglut: $12\,MnO_2 = 6\,Mn_2O_3 + 3\,O_2$,
bei starker Rotglut: $12\,MnO_2 = 4\,Mn_3O_4 + 4\,O_2$,
bei Weifsglut: $12\,MnO_2 = 12\,MnO + 6\,O_2$.

Es entstehen hierdurch drei neue Oxyde, das Manganoxyd Mn_2O_3, das Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 und das Manganoxydul MnO, von denen letzteres an der Luft zu Manganoxydoxydul verglimmt.

Von der Fähigkeit des Braunsteins, Sauerstoff zu entbinden, macht man Gebrauch zur Konstruktion galvanischer Ketten (s. später) und zum Entfärben des Glases. Die letztere Verwendungsweise ist uralt und beruht darauf, dafs das grüne Ferrosilikat, welches infolge eisenhaltiger Beimengungen in das Glas gelangt, zu dem gelben und weniger intensiv färbenden Ferrisilikat oxydiert wird, und dafs dessen Farbe durch die violette Farbe, welche das Mangandioxyd als solches, wie alle Manganverbindungen, dem Glassatz erteilt, aufgehoben wird (Pyrolusit).

Auch das Verhalten des Braunsteins gegen heifse konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure ist durch seinen hohen Sauerstoffgehalt bedingt. Man erhält im ersten Fall Chlor, im zweiten Sauerstoff:

$$MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2,$$
$$2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,H_2O + O_2.$$

Das Mangan bildet hierbei die in Wasser löslichen Manganosalze $MnCl_2$ und $MnSO_4$, welche mit 4 bezw. 5 oder 7 Molekeln Wasser krystallisieren.

Die Krystalle sind wie ihre Lösungen schwach rosenrot gefärbt. Letztere enthalten die Kationen $Mn^{\cdot\cdot}$.

Schwefelwasserstoffwasser verändert die Manganosalzlösungen nicht. Der Vorgang:

$$Mn^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + H_2^{\cdot\cdot}S'' = MnS + H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)''$$

findet deshalb nicht statt, weil das Manganosulfid MnS in Säuren leicht löslich ist. Wohl aber fällt das Sulfid, und zwar als fleischfarbiger Niederschlag, wenn die Manganosalzlösungen mit Ammoniumsulfidlösung versetzt werden. Auch direkt entsteht das Manganosulfid durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 7 Gewt. fein pulverisierten Mangans mit 4 Gewt. Schwefelblumen. Dieser Prozeſs findet unter glänzender Lichterscheinung statt, woraus folgt, daſs das Mangan sich mit dem Schwefel noch leichter verbindet, als das Eisen.

Eine Natriumkarbonatlösung scheidet aus Manganosalzlösungen weiſses Manganokarbonat aus. Dasselbe kommt auch in der Natur als Manganspat, sei es rein, sei es in Gemengen mit Eisenspat $FeCO_3$, vor. Jener frisch gefällte weiſse Niederschlag bräunt sich an der Luft:

$$4MnCO_3 + 6H_2O + O_2 = 4Mn(OH)_3 + 4CO_2.$$

Dieser Gleichung gemäſs ist die Manganobase schwach und zeigt groſse Neigung, sich zur Manganibase $Mn(OH)_3$ zu oxydieren. Auch der weiſse Niederschlag der Manganobase, welcher durch Natronlauge in Manganosalzlösungen hervorgerufen wird, schwärzt sich sehr bald, wenn ihm Sauerstoff geboten wird:

$$4Mn(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Mn(OH)_3.$$

Die Manganibase, in welcher das Manganatom dreiwertig ist, wird durch Schwefelsäure in das grüne Manganisulfat $Mn_2(SO_4)_3$ übergeführt. Indessen sind im Gegensatz zu den Chromisalzen die Manganisalze sehr unbeständig, denn in Anwesenheit gröſserer Wassermengen scheidet sich die Manganibase aus.

Werden die Manganosalzlösungen mit einem Überschuſs der Alkalibase gefällt, so nimmt die bald entstehende Manganibase noch mehr Sauerstoff auf:

$$4Mn(OH)_3 + 8K^{\cdot}(OH)' + O_2 = 4K_2^{\cdot\cdot}(MnO_3)'' + 10H_2O.$$

Es bildet sich das Kaliumsalz der manganigen Säure H_2MnO_3, deren Anhydrid das Mangandioxyd ist. Letzteres verhält sich daher ähnlich dem Bleidioxyd, denn die beiden Dioxyde sind saurer Natur (S. 265).

Aber es existieren noch zwei höhere Oxyde des Mangans, das Trioxyd MnO_3 und das Heptoxyd Mn_2O_7, in denen die Manganatome sechs- bezw. siebenwertig sind, und in denen sich der saure Charakter noch deutlicher ausprägt. Erhitzt man in einem Porzellantiegel irgend eine Manganverbindung mit Ätzkali und Kaliumchlorat, so ergibt sich eine grüne Schmelze, eine Erscheinung, durch welche sich die geringsten Spuren Mangan erkennen lassen. Die Schmelze enthält das Kaliummanganat K_2MnO_4:

$$3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O.$$

Aus der Lösung dieses Salzes scheiden sich, falls Kaliumhydroxyd im Überschuſs vorhanden ist, grüne, dem Kaliumsulfat entsprechende Krystalle aus.

Sie stellen das Kaliumsalz der an sich nicht bekannten, der Schwefelsäure analogen Mangansäure H_2MnO_4 dar, deren Anhydrid MnO_3 unbeständig ist. Fehlt es in jener Lösung an Kaliumhydroxyd, so geht ihre grüne Farbe allmählich in eine violette über (Chamäleonlösung), weil das Kaliumsalz der der Überchlorsäure $HClO_4$ entsprechenden Übermangansäure $HMnO_4$ entsteht:

$$3K_2^{\cdot\cdot}(MnO_4)'' + 3H_2O = 2K^{\cdot}(MnO_4)' + 4K^{\cdot}(OH)' + H_2MnO_3.$$

Schneller noch erfolgt der Farbenumschlag, wenn die hierbei freiwerdende Kaliumbase durch eine Säure neutralisiert wird. Schon das Einleiten von Kohlendioxyd genügt hierzu:

$$3K_2^{\cdot\cdot}(MnO_4)'' + 2CO_2 + H_2O = 2K^{\cdot}(MnO_4)' + 2K_2^{\cdot\cdot}(CO_3)'' + H_2MnO_3.$$

Obwohl die Anionen der Mangan- und der Übermangansäure gleich zusammengesetzt sind, so haben sie doch eine verschiedene, nämlich grüne bezw. violette Farbe. Dieser Unterschied ist durch die doppelte bezw. einfache elektrische Ladung zu erklären, welche den ungleichen Energieinhalt bedingt.

In der Technik stellt man das übermangansaure Kalium her, indem man in die Lösung jener grünen Manganatschmelze Chlor einleitet:

$$2K_2^{\cdot\cdot}(MnO_4)'' + Cl_2 = 2K^{\cdot}(MnO_4)' + 2K^{\cdot}Cl'.$$

Das übermangansaure Kalium oder Kaliumpermanganat $KMnO_4$ kommt in Form violetter, metallisch glänzender Prismen in den Handel. Sie lösen sich bei 15° in 16 Gewt. Wasser und haben einen herben Geschmack. Mischt man dem pulverisierten Salz konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so scheiden sich dunkelgrüne Tropfen des Manganheptoxyds Mn_2O_7 ab, die sich aber leicht zersetzen und hierbei ozonisierten Sauerstoff entbinden. Betupft man daher mit jenem Gemisch ein mit Terpentinöl getränktes Stück Fliefspapier, so wird dasselbe sofort entflammt. Kohlepulver wird, wenn es auf das Gemisch gestreut wird, explosionsartig oxydiert. Ein auf das Gemisch gerichteter Leuchtgasstrom wird entzündet. Man darf deshalb zu diesen Versuchen nur kleine Mengen Kaliumpermanganat und Schwefelsäure benutzen.

Auch die wäfsrige Lösung des Kaliumpermanganats wirkt kräftig oxydierend. Schwefelwasserstoffwasser wird durch dieselbe unter Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Hierbei entfärbt sich das Permanganat, und bräunliche Flocken der niederen Manganoxyde setzen sich ab. Verdünnte Kaliumpermanganatlösungen dienen daher als Mundwasser und zur Beseitigung des üblen Geruchs des in Fäulnis übergegangenen Fleisches. Der entstehenden braunen Oxyde wegen verwendet man sie zum Beizen hellfarbiger Hölzer, denen auf diese Weise das Aussehen des Nufsbaumholzes verliehen wird. In chemischen Laboratorien sind die titrierten Kaliumpermanganatlösungen zur mafsanalytischen Bestimmung gewisser reduzierender Stoffe, z. B. der Ferrosalze, sehr in Gebrauch. Man bringt letztere in Lösung, säuert dieselbe mit Schwefelsäure an und läfst soviel der titrierten Lösung hinzufliefsen, bis die violette Farbe eben bestehen bleibt. In einer Ferrosalzlösung findet folgender Vorgang statt:

$$2K^{\cdot}(MnO_4)' + 8H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 10Fe^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = 2Mn^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + K_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 8H_2O + 5Fe_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}(SO_4)_3'''$$

Aufgaben:

216. Welches sind die Koeffizienten folgender Reaktionsgleichungen:
a) $x\,KMnO_4 + y\,H_2SO_4 + z\,H_2O_2 = u\,MnSO_4 + v\,K_2SO_4 + w\,H_2O + r\,O_2$,
b) $x\,KMnO_4 + y\,H_2SO_4 + z\,H_2S = u\,MnSO_4 + v\,K_2SO_4 + w\,H_2O$,
c) $x\,KMnO_4 + y\,H_2SO_4 + z\,SO_2 + u\,H_2O = v\,MnSO_4 + w\,K_2SO_4 + r\,H_2SO_4$,
d) $x\,KMnO_4 + y\,H_2SO_4 + z\,H_2C_2O_4 = u\,MnSO_4 + v\,K_2SO_4 + w\,CO_2 + r\,H_2O$.

217. Wieviel g Kaliumpermanganat müssen in 10 ccm einer Permanganatlösung [e]nthalten sein, wenn dieselben in Gegenwart von Schwefelsäure das aus 0,1 g feinen [Eis]endrahts erhaltene Ferrosulfat eben zu Ferrisulfat oxydieren sollen?

218. Wieviel Prozent Oxalsäure enthält eine Lösung derselben, wenn 10 g der [Lö]sung zur Oxydation 30 ccm der nach Aufgabe 217 bestimmten Permanganatlösung [er]fordern?

219. 10 g eines Gemisches von Eisenvitriol ($FeSO_4 + 7H_2O$) und Kupfervitriol [wu]rden in Wasser gelöst und mit der nach Aufgabe 215 bestimmten Permanganatlösung [titr]iert. Wieviel Prozent Eisenvitriol sind im Gemisch, wenn 25 ccm Permanganat[lö]sung verbraucht werden?

220. 1 g Braunsteinpulver wird bis zur völligen Lösung mit Salzsäure und mit [..] g des Doppelsalzes $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ gekocht. Das entbundene Chlor [ha]t einen Teil des Ferrochlorids $FeCl_2$ zu Ferrichlorid $FeCl_3$ oxydiert. Der Rest des [Fe]rrosalzes macht bei der Titration einen Verbrauch von 27 ccm der nach Aufgabe 215 [be]stimmten Permanganatlösung erforderlich. Wieviel Prozent Mangandioxyd enthält [de]r Braunstein?

§ 78.

[K]onstante galvanische Ketten mit Sauerstoff abgebenden Depolarisationsmitteln.

In dem Holzstativ A (Fig. 231) ist eine Zelle aufgestellt, die aus zwei Schenkeln [be]steht, welche durch drei Verbindungsstücke miteinander zusammenhängen. Sie ist [m]it verdünnter Schwefelsäure (1:10) gefüllt und trägt in den Öffnungen der Schenkel [ei]ne Zink- und eine Platinelektrode Zn bezw. Pt. Schliefst man die Zelle, wie die [Fi]g. 231 zeigt, mittels des Umschalters F, in dessen Öffnung a der Stöpsel eingesetzt [wi]rd, an das Galvanoskop E (welchem noch ein Widerstand D von etwa 500 Ohm [vo]rgelegt ist) an, so geht vom Platin durch den Schliefsungsbogen ein galvanischer [St]rom. Die Galvanoskopnadel zeigt auf den Teilstrich 5. Ein Voltmeter würde die [S]pannung von 0,5 Volt angeben. An der Platinelektrode steigen Wasserstoffbläschen [au]f, welche durch das Gasentbindungsrohr in den Zylinder C entweichen. Zahlreicher [w]erden die Gasbläschen, wenn man durch Einsetzen des Stöpsels in b die Zelle kurz [sc]hliefst, wodurch der Widerstand des äufseren Stromkreises fast auf Null verringert, [al]so die Stromstärke vermehrt wird. Setzt man nach einiger Zeit des Kurzschlusses [de]n Stöpsel des Umschalters wieder in a ein, so bewegt sich die Galvanoskopnadel [nu]r noch bis zum Teilstrich 2. Also ist die Kette Zn/H_2SO_4 (verdünnt)/Pt inkon[st]ant. Sie hat sich während ihrer Tätigkeit polarisiert. Die Ursachen der [Po]larisation bestehen einerseits darin, dafs sich der innere Widerstand der Zelle durch [da]s Adhärieren des Wasserstoffs am Platin stark erhöht, anderseits darin, dafs sich [di]e Spannung der Kette vermindert, und zwar deshalb, weil die SO_4-ionen, indem sie [au]f den Wasserstoff eine Anziehung ausüben, eine Gegenspannung hervorrufen, und [we]il die Zahl der Zn-ionen vermehrt, und die der H-ionen verringert wird.

Läfst man nunmehr aus dem Hahntrichter (s. Fig. 231) 15 ccm einer konzentrierten [wä]fsrigen Lösung von Chromtioxyd (1:1) in die Zelle fliefsen, so rückt die Galvano[sko]pnadel sogar bis zum Teilstrich 18 vor, dagegen entweicht aus dem Rohr B kein [Wa]sserstoff mehr, selbst wenn die Zelle kurz geschlossen wird. Die Kette ist jetzt [ko]nstant geworden, denn sie verträgt, wie das Galvanoskop anzeigt, sogar einen [Ku]rzschlufs von 30 Min. Folglich ist durch das Chromtrioxyd die Polarisation aufge-

hoben worden. Aber dieses Depolarisationsmittel hat auch die Spannung Kette wesentlich verstärkt, nämlich auf 1,9 Volt.

Die Vorgänge in der Kette sind folgende: Ähnlich wie der Schwefel im Schw wasserstoffwasser die Anionen S'' bildet, so hat der Sauerstoff das Vermögen, Form der Anionen O'' anzunehmen, und macht dasselbe besonders dann in h Grade geltend, wenn er, wie es hier an der Platinkathode der Fall ist, mit H-i zusammenkommt. Unter diesen Umständen werden, während ein Sauerstoffatom negative Ladungen annimmt, zwei positive Ladungen von der Platinkathode a den Schliefsungsbogen befördert, und zwar mit einem Druck, der die durch das bedingte Spannung von 0,5 Volt um 1,4 Volt erhöht. Nach der Gleichung:

$$H_2''(Cr_2O_7)'' + 2H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3O''$$

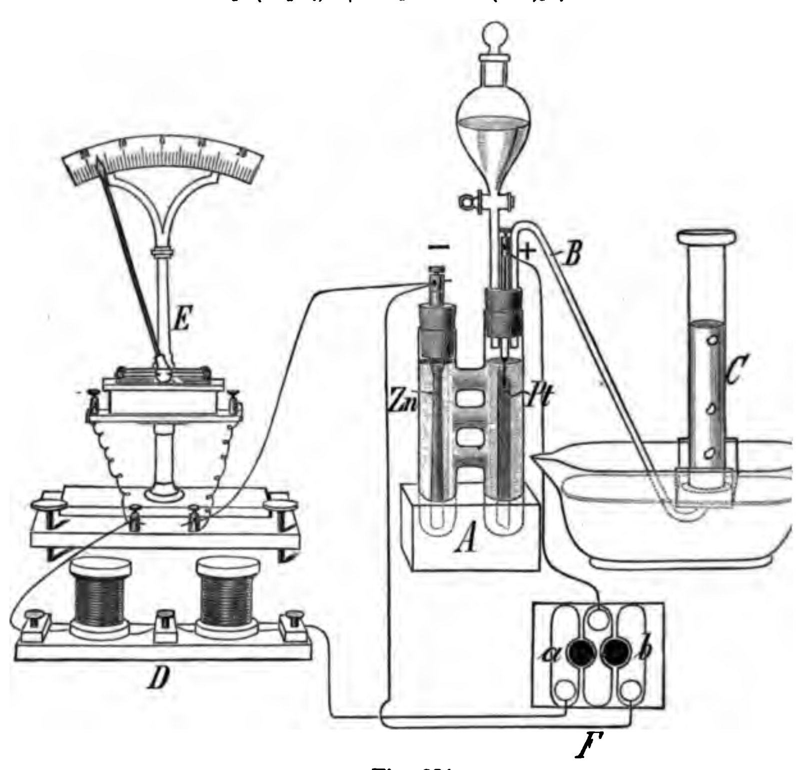


Fig. 231.
Chromsäurekette.

entstehen drei O-ionen, welche sechs vom Zink verdrängte H-ionen zu Wasser oxy Gleichzeitig wird das Chromhydroxyd in Chromisulfat übergeführt:

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = Cr_2^{\vdots\vdots}(SO_4)_3''' + 6H_2O.$$

In der Tat zeigt die Flüssigkeit der Kette nach halbstündigem Kurzschlufs eine grüne Farbe und ergibt mit Ammoniak die Chromhydroxydfällung. Die ge Vorgänge der Chromsäurekette lassen sich durch die Gleichung:

$$3Zn + 6H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + H_2^{\cdot\cdot}(Cr_2O_7)'' = 3Zn^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + Cr_2^{\vdots\vdots}(SO_4)_3''' + 7H_2O$$

zusammenfassen. Dieselben Vorgänge haben statt, wenn man Zink allein Lösungsgemisch eintaucht. Nur wird in diesem Fall, wie ein Thermoskop zeigen würde, der Verlust an chemischer Energie ganz in Wärme über

die galvanische Kette als eine Maschine fungiert, welche dieses Energie-
gröfstenteils in elektrische Energie verwandelt.

dem Depolarisationsvermögen der Chromsäure
in in der Tauchbatterie Anwendung. Als
en benutzt man hierbei eine Lösung von 12
triumdichromat und 25 Gewt. Schwefelsäure in
Wasser. Die aus Zink- und Kohleplatten be-
Elektroden werden nur während des Gebrauchs
rie in den Elektrolyten „eingetaucht“.

h die Salpetersäure wirkt stark depolari-
Hierauf beruht die Konstruktion der Bunsen-
ette Fig. 232. Der Zinkzylinder A ist in ver-
hwefelsäure, das als Ableitungselektrode dienende
ma K in konzentrierte Salpetersäure eingesenkt.
issigkeiten sind durch eine Zelle Z aus poröser
nasse getrennt.

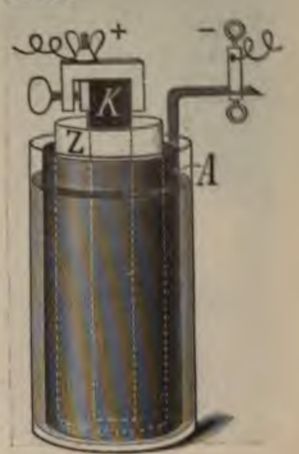


Fig. 232.
Die Bunsensche Kette.

Wirkungsweise der Salpetersäure und Chromsäure
ert der Versuch Fig. 233. Die drei mit Platinelek-
rsehenen U-Röhren, von denen A 19prozentige
iure, B 52prozentige Salpetersäure und C eine
xydlösung (1:1) enthält, sind in den Stromkreis
kumulatoren eingeschaltet. An den drei Anoden
ickelt sich Sauerstoff. An den Kathoden (—)
welche Wasserstoffionen geführt werden, wie in
anischen Ketten, sind die äufseren Erscheinungen verschieden. In C bleibt die
gasfrei, und der Elektrolyt nimmt infolge der Chromisalzbildung eine dunkle
Auch in B ist die Kathode frei von Wasserstoff. Aber der Kathodenschenkel
hier mit braunen Stickoxydgasen an, und der Elektrolyt färbt sich grün.
cheinungen sind die Folgen der durch den Wasserstoff veranlafsten Reduktion
tersäure. In A jedoch tritt an der Kathode Wasserstoff auf, der sich entzünden
Salpetersäure ist hier also nicht kon-
genug, um allen Wasserstoff zu oxy-
ur ein Teil desselben wird gebunden
zur Bildung von Ammoniumnitrat
ung.

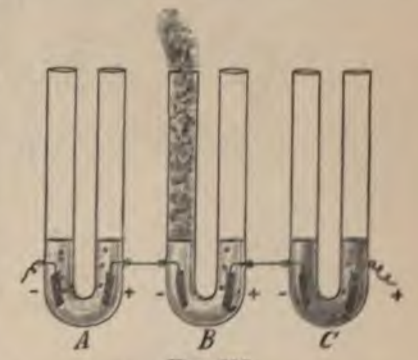


Fig. 233.
Depolarisierende Wirkung der Salpetersäure und Chromsäure.

mit konzentrierter Salpetersäure ver-
unsensche Kette zeigt die Spannung
Volt. Diese aber nimmt ab, je ver-
die Salpetersäure wird, und sinkt
h auf 0,5 Volt. Jm allgemeinen
chemischen Prozesse in der Bunsen-
ette auf eine Verbrennung des
reichen Zinks hinaus. Mischt
Zinkstaub mit 16 g Ammoniumnitrat,
as Gemisch in eine Tonschale und
n Tropfen Wasser darauf fallen, so
r Flammenbildung eine aufserordent-
elle und lebhafte Verbrennung von
Fig. 234). Während hier die chemische
auf einmal in Form von Wärme entbunden wird, geht sie in der Bunsen-
tte nach und nach in elektrische Energie über.

Depolarisation inkonstanter Ketten kann auch durch feste Stoffe erreicht
wenn sie nur den durch das Metall der Lösungselektrode aus dem Elektrolyten
en Kationen die entsprechende Menge von Anionen zur Verfügung stellen.
Zelle G (Fig. 235), welche mit dem Trichteransatz T versehen und mit Natrium-
ung gefüllt ist, wirkt der Eisenstab A als Anode und die Platinscheibe K als



Fig. 234.
Oxydation des Zinks durch Ammoniumnitrat.

Kathode. Aber die Nadel des bei E und F angeschlos-
nen Galvanoskops tritt anfangs nur wenig aus der Gleic
gewichtslage heraus und kehrt bald in dieselbe zurüc
weil die Na-ionen durch Eisen nicht verdrängt werde
Läſst man nun durch T auf K etwas Ferrichlorid falle
so schlägt die Nadel kräftig aus, denn das gelöste Fer
chlorid $Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3'''$ überläſst den Na-ionen ein Cl-ion u
wird zu Ferrochlorid $Fe^{\cdot\cdot}Cl_2''$ reduziert, wobei das F
eine positive Ladung an die Kathode abgibt. E
ähnliche Wirkung beobachtet man, wenn man auf
Platinscheibe K einer andern, ebenso konstruierten Z
Jodkrystalle fallen läſst. Das Jod nimmt dann Anion
form an, so daſs von K aus positive Elektrizität abflie

Die Konstruktion des Apparats Fig. 236 gesta
es, der Reihe nach mehrere an einem Glasstab
festigte Depolarisatoren auf die Kathode zu bringen.
der unteren halsartigen Verengung des Gefäſses G
die Kupferscheibe A, die der Platinkathode K ge
über als Anode fungieren soll, befestigt. Beide E
troden sind durch die Glasschale S getrennt, über d
Rand die als Elektrolyt dienende, sehr verdü
Schwefelsäure (1:25) hinwegragt. Zu Depolarisat
für diese an sich sehr schwache Kette eignen
Kaliumpermanganat, welches ähnlich wirkt wie Ch

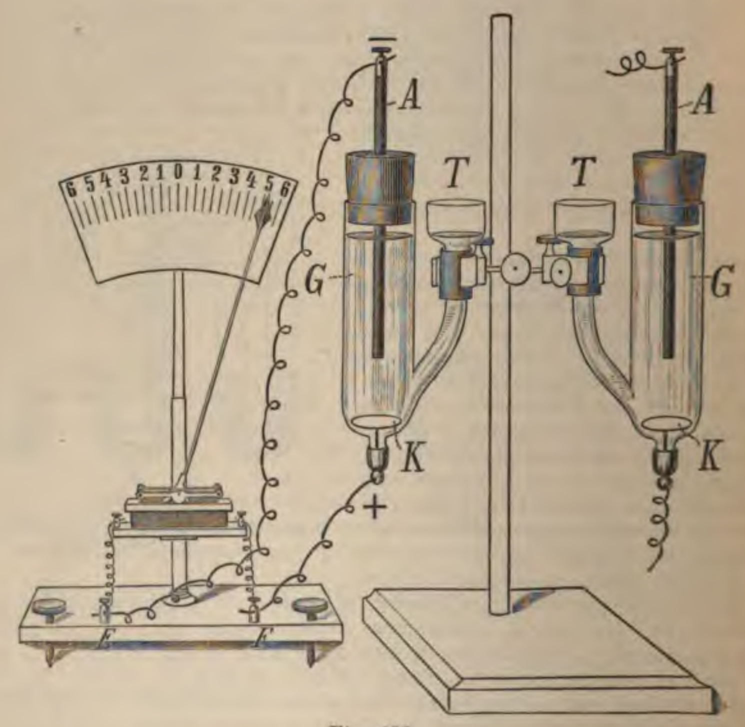


Fig. 235.
Depolarisation durch Ferrichlorid oder Jod.

ferner Quecksilberchlorid und Silbernitrat, deren Kationen sich schnell entladen, nd ihre Anionen von dem ankommenden Wasserstoff in Anspruch genommen n, endlich Würfel, die aus Braunstein oder Bleisuperoxyd geprefst sind. Sobald

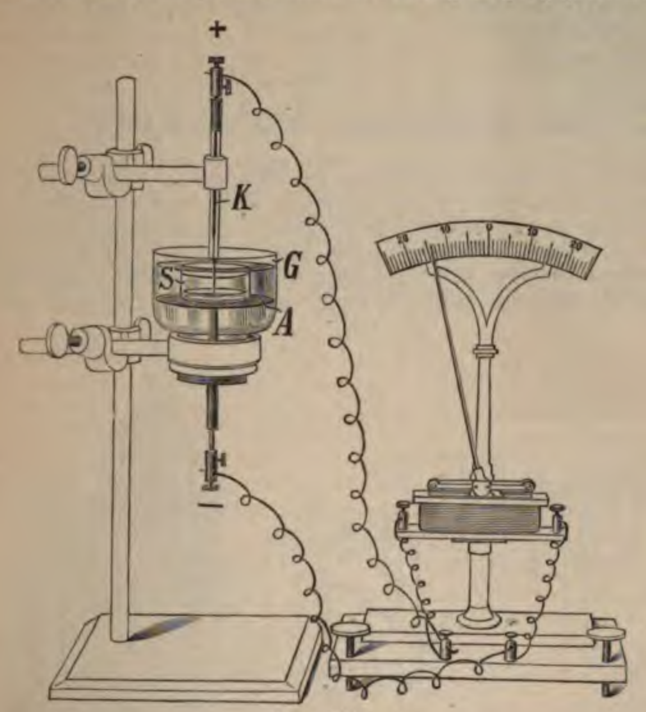


Fig. 236.
Depolarisation durch feste Depolarisatoren.

lieser Stoffe einen Moment an die Platinscheibe kt wird, schlägt die Galvanoskopnadel kräftig aus. ie depolarisierende Wirkung des Braunsteins kommt Leclanché-Kette zur Verwendung. Eine der isten gebrauchten Formen derselben wird durch 7 dargestellt. Die glockenförmige Kathode K ist em Gemisch von Kohle mit 2% Braunstein geprefst. f dem Gefäfsrand hängende Anode A besteht aus Als Elektrolyt dient eine Salmiaklösung. Wird diese durch Schliefsung des äufseren Stromkreises in eit versetzt, so verdrängt das sich lösende Zink aus der klösung Wasserstoff, der an der Kathode vom Braunoxydiert wird. Letzterer wirkt wie das Bleisuper- n den Akkumulatoren (s. diese). Aber die Kathode auf einmal nur wenig Wasserstoff zu binden. dürfen auf längere Zeit nur geringe Ströme bis ns 0,1 Amp. der Kette entnommen werden, andren- e 1,48 Volt betragende Spannung schnell abfällt. Auf e Ströme darf man sie nur kurze Zeit in Anspruch . Sie genügt daher für den Telephonbetrieb und tätigung der im Hausgebrauch verwendeten elektrischen Signalapparate und

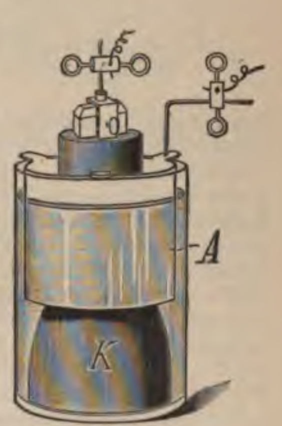


Fig. 237.
Leclanché-Kette.

ist für diese Zwecke wegen ihrer grofsen Haltbarkeit und ihres geringen Materialkonsums besonders geeignet.

Die viel benutzten, sogenannten Trockenelemente sind nach dem Muster der Leclanché-Kette konstruiert, nur ist der Elektrolyt an eine indifferente poröse Substanz kapillar gebunden.

§ 79.

Die galvanischen Akkumulatoren.

Die Aufgabe, durch die Vorgänge der Elektrolyse solche chemischen Veränderungen herbeizuführen, dafs die elektrolytische Zelle als galvanische Kette so lange Strom erzeugen kann, bis diese Veränderungen wieder rückgängig gemacht sind, also die Aufgabe, elektrische Energie in Form von chemischer Energie so anzusammeln, dafs sich letztere zu einer beliebigen Zeit wieder in elektrische Energie verwandeln läfst, ist bereits durch die Gaskette (S. 51) im Prinzip gelöst. Die Wirkungsweise

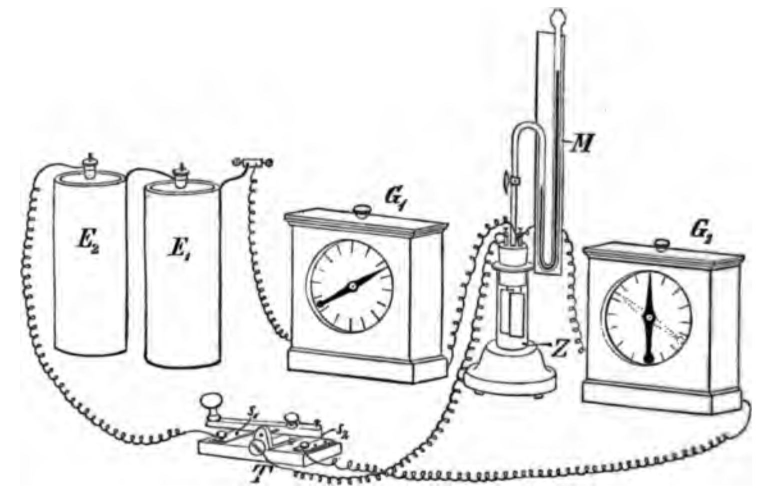


Fig. 238.
Demonstration der Gaskette.

dieser Kette veranschaulicht folgender Versuch. Die Zelle Z (Fig. 238) ist mit verdünnter Schwefelsäure und zwei blanken Platinelektroden versehen. Wird sie nebst dem Galvanoskop G_1 durch Niederdrücken des am Schlüssel T befindlichen Hebels in den Stromkreis der beiden[1]) Trockenelemente E_1 und E_2 eingeschaltet, so zeigt das Manometer M an, dafs in der Zelle Z Gase entwickelt werden. Ein kleiner Teil der letzteren wird von den Platinelektroden adsorbiert. Sobald nun am Schlüssel T der Kontakt bei s_2 hergestellt, also die Zelle Z der Wirkung der Trockenelemente entzogen und an das Galvanoskop G_2 angeschlossen ist, erzeugt die Zelle Z einen Sekundärstrom, der dem Primärstrom der Trockenelemente entgegengesetzt gerichtet ist (s. punktierte Nadel des Galvanoskops G_2). Der Sekundärstrom kommt dadurch zustande, dafs einerseits der von der einen Elektrode adsorbierte Sauerstoff als Anion in Lösung geht und die Wasserstoffionen der Schwefelsäure zu Wasser oxydiert, andererseits die hierdurch verdrängten SO_4-ionen den von der anderen Elektrode adsorbierten Wasserstoff nötigen, als Kationen in die Lösung zu treten.

1) Ein Trockenelement würde nicht ausreichen, weil die Zersetzungsspannung der verdünnten Schwefelsäure etwa 1,8 Volt beträgt.

Den seit dem Jahre 1880 in die Praxis eingeführten galvanischen Akku-latoren oder Sammlern liegt das Verhalten des Bleis zu Grunde, sich in ver-nter Schwefelsäure nur wenig zu lösen und unter gewissen Bedingungen das feste une Bleisuperoxyd PbO_2 zu bilden, welches den Strom metallisch leitet und, wie Sauerstoff und das Jod (S. 306), das Bestreben hat, die Form von Anionen anzu-men, nämlich der Anionen $(PbO_2)''$ (S. 265). Fig. 239 stellt einen Akkumulator ein-ster Form dar. In einem nach oben sich erweiternden Glastrog sind die drei iplatten P_1, P_2 und P_3 hängend angebracht, so daſs sie den Boden nicht berühren mittels der an den schmalen Seiten des Trogs verlaufenden Rinnen in ihrer llung festgehalten werden. Die Platten P_2 und P_3 sind unter einander parallel haltet. Der Trog ist mit 30prozentiger Schwefelsäure gefüllt. Der Akkumulator entladen. In diesem Zustand ist die Säure mit Bleisulfat gesättigt, und eine weiſse icht dieses Salzes bedeckt die Oberflächen der Bleiplatten. Der entladene Akku-ator A soll nach der Aonrdnung der Fig. 240 geladen werden. Zu diesem Zweck

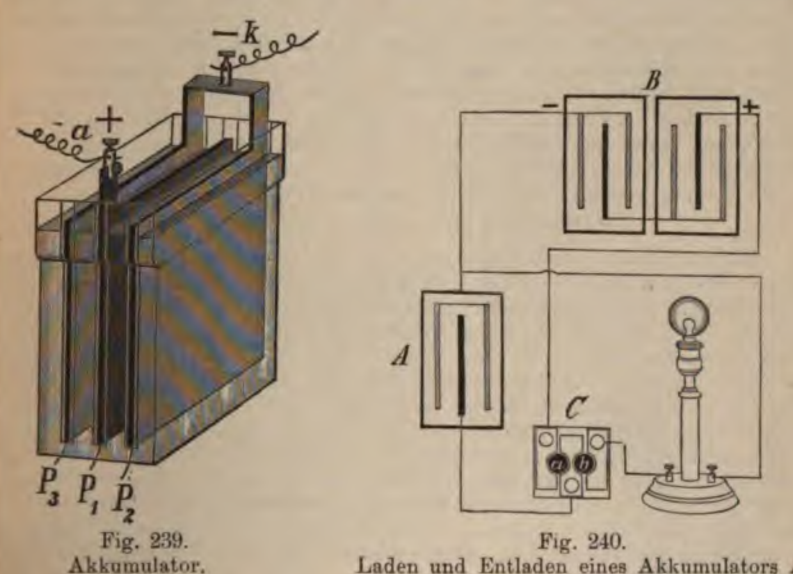


Fig. 239.
Akkumulator.

Fig. 240.
Laden und Entladen eines Akkumulators A.

die Mittelplatte P_1 mittels des Umschalters C, dessen Öffnung a gestöpselt ist, an +Pol der aus zwei geladenen Akkumulatoren B bestehenden Stromquelle ange-lossen. Der —Pol der letzteren ist mit den Seitenplatten P_2 und P_3 des zu ladenden kumulators A verbunden. Der ladende Strom geht demnach innerhalb der Zelle A der Mittelplatte P_1 durch die Säure nach den Seitenplatten P_2 und P_3. Nach a 10 Min. erscheint die Platte P_1 tiefbraun, die Seitenplatten P_2 und P_3 blaugrau, n auf der ersteren ist Bleisuperoxyd, auf den letzteren schwammiges Blei entstanden. rdurch ist der Akkumulator A teilweise geladen und kann nun selbst Strom erzeugen, n sobald man den Stöpsel des Umschalters aus der Öffnung a in die Öffnung b etzt und hierdurch an A eine kleine Zweivolt-Glühlampe anschlieſst, kommt letztere Leuchten. Nach längerem Kurzschluſs nimmt A wieder seinen früheren Zu-d an.

Die Vorgänge des Ladens und Entladens eines Akkumulators lassen sich durch das ema I bezw. II (s. folgende Seite) erläutern. Die Punkte (·) bedeuten positive, die che (′) negative Ladungen, sei es der zu- oder abgeführten Elektrizitätsmengen. punktierten Linien bezeichnen den Weg der Elektrizitätsmengen.

I. Laden. II. Entladen.

Beim L a d e n treten, während der Platte P_1 zwei positive und der Platte P_2 zwei negative Ladungen zugeführt werden, je zwei Molekeln Wasser und je zwei Molekeln Bleisulfat $Pb^{\cdot\cdot}(SO_4)''$, welche in der Umgebung der Platten gelöst und dissoziiert sind, in Wirksamkeit. Auf Kosten der beiden an P_1 zugeführten positiven Ladungen und der beiden positiven Ladungen eines Pb-ions werden die vier Wasserstoffatome der beiden Wassermolekeln ionisiert; die Sauerstoffatome der letzteren bilden mit dem entladenen Bleiatom eine Bleisuperoxydmolekel, die sich an der Platte P_1 niederschlägt. An der Platte P_2 wird durch die beiden zugeführten negativen Ladungen ein Pb-ion entladen. Im ganzen sind also entstanden PbO_2, $4H^{\cdot}$ und Pb. In dem Maſse, als die Pb-ionen verschwinden, gehen von den Elektroden neue Mengen Bleisulfat in Lösung, bis alles Bleisulfat an der einen Elektrode in Bleisuperoxyd, an der andern in Blei umgewandelt ist. Die Ladungsvorgänge entsprechen also der Gleichung:

$$2\,Pb^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + Pb.$$

Beim E n t l a d e n macht sich vor allem die Lösungstension des Bleisuperoxyds geltend. Während ein $(PbO_2)''$ in Lösung geht, werden von der Platte P_1 aus zwei positive Ladungen in den Schlieſsungsbogen geschickt. Die Richtung des Entladungsstroms ist also umgekehrt wie die des Ladungsstroms. Das Ion $(PbO_2)''$ aber oxydiert mit seinen beiden Sauerstoffatomen vier H-ionen der Säure zu Wasser, wobei sich seine beiden negativen Ladungen mit den positiven Ladungen zweier H-ionen neutralisieren, und die positiven Ladungen der beiden andern H-ionen das Bleiatom in das Kation $Pb^{\cdot\cdot}$ überführen. Letzteres ersetzt die beiden verschwundenen H-ionen eines SO_4-ions, während für das andere SO_4-ion ein zweites Pb-ion, und zwar an der Platte P_2 entsteht, so daſs von hier aus zwei negative Ladungen in den Schlieſsungsbogen übertreten. Demnach entstehen beim Entladen zwei Wassermolekeln und zwei Pb-ionen, welche sich nebst zwei SO_4-ionen als Bleisulfat an den Elektroden niederschlagen, falls die Säure mit diesem Salz bereits gesättigt ist. Die Vorgänge der Entladung entsprechen der Gleichung:

$$Pb + 2\,H_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + PbO_2 = Pb^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2\,H_2O + Pb^{\cdot\cdot}(SO_4)''.$$

Folglich sind die Ladung und Entladung völlig u m k e h r b a r e Prozesse, und gerade hierin liegt das Wesen der Akkumulatoren.

In ihrem gesamten Verhalten sind die Akkumulatoren den Gasketten analog. Bei beiden entstehen während des Ladens je ein Reduktions- (Brennstoff) und ein Oxydationsmittel, die während des Entladens unter Entwicklung elektrischer Energie aufeinander wirken. Die Akkumulatoren aber haben den groſsen Vorzug, daſs diese wirksamen Stoffe nicht gasförmig, sondern f l ü s s i g bezw. f e s t sind, denn beim Laden wird der Wasserstoff in Ionenform, und der Sauerstoff in Gestalt festen Bleisuperoxyds erzeugt. Die Akkumulatoren zeichnen sich ferner dadurch vorteilhaft aus, daſs ihre Spannung durchschnittlich 2 Volt, und ihr innerer Widerstand nur g e r i n g e B r u c h t e i l e e i n e s O h m s beträgt. Wenn ferner die Gröſse und die Zahl der Elektroden einer Zelle gesteigert wird, so daſs die K a p a z i t ä t, d. h. die einzuladende bezw. zu entnehmende Strommenge, welche sich für je 104 g Blei der negativen Platten und 120 g Bleisuperoxyd der positiven Platten auf 96500 Ampère-Sekunden beläuft, vermehrt wird, so können die Akkumulatoren so starke Ströme liefern, daſs sie höheren

Ansprüchen der Technik gewachsen sind (elektrisches Licht, Galvanoplastik, Elektromotoren). Für die Fähigkeit der Starkstromerzeugung der Akkumulatoren kommt auch der Umstand in Betracht, dafs die Depolarisation durch das Bleisuperoxyd weit schneller

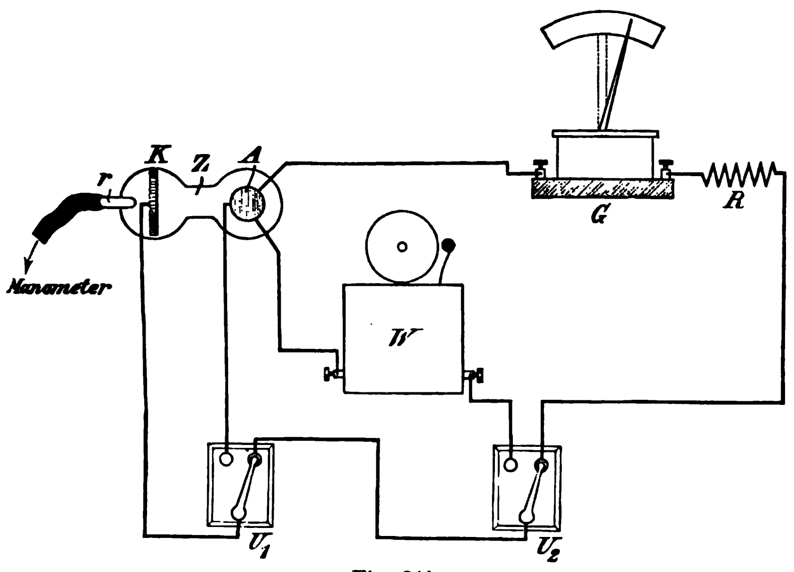


Fig. 241.
Versuch zur Charakterisierung eines Akkumulators.

ausgeführt wird, als durch den Braunstein in der Leclanché-Kette. Wegen der hohen Kapazität und des Vermögens, je nach Bedarf mehr oder weniger starke Ströme zur Verfügung zu stellen, ist ein Akkumulator einem grofsen, hochstehenden Reservoir vergleichbar, in welches man von einem tieferen Niveau nach und nach in kleinen Mengen Wasser hinaufpumpt, um erforderlichenfalls grofse Wassermassen auf jenes Niveau herabfallen lassen zu können.

Dafs ein Akkumulator eine Kette von hoher Spannung ist, ergibt folgender Versuch. In der mit 30 prozentiger Schwefelsäure gefüllten Zelle Z (Fig. 241), deren Konstruktion aus der Fig. 242 genauer zu erkennen ist, sind der mit schwammigem Blei überzogene Bleistab A und die Platinelektrode K mittels Pfropfen luftdicht befestigt. Das rechtwinklig gebogene Röhrchen r ist mit einem Manometer verbunden. Wird diese Kette, die nur inkonstant und von schwacher Spannung sein kann, vermöge der Umschalter U_1 und U_2 einerseits an den Wecker W, anderseits an das mit dem Widerstand R versehene Galvanoskop G angelegt, so bleibt der Wecker in Ruhe, und die Galvanoskopnadel gibt nur einen schwachen Ausschlag. Am Manometer macht sich der an K aufsteigende Wasserstoff

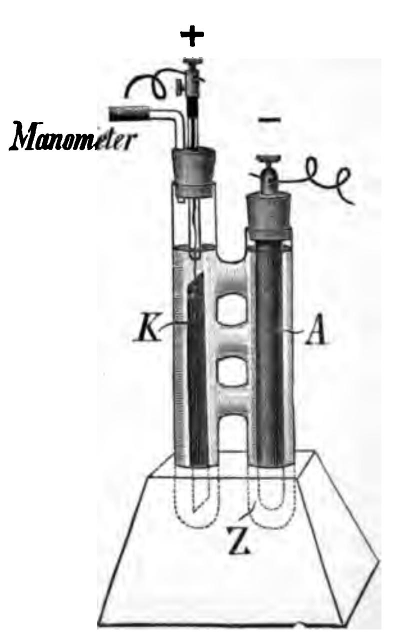


Fig. 242.

bemerkbar, besonders während des Kurzschlusses der Zelle Z. Sobald aber die Platinelektrode K durch eine mit Bleisuperoxyd überzogene Bleiplatte ersetzt, die Zelle also zu einem Akkumulator gemacht wird, vermag sie den Wecker W in Betrieb zu setzen und am Galvanoskop G einen kräftigen Ausschlag zu bewirken. Dagegen zeigt das Manometer, selbst bei Kurzschlufs, keine Wasserstoffentwicklung an.

Aufgaben:

221. Der Strom von 4 hintereinander geschalteten Akkumulatoren, deren Spannung je 2 Volt, und deren innerer Widerstand je 0,03 Ohm beträgt, soll im Knallgasvoltameter, dessen Gegenspannung 1,9 Volt, und dessen Widerstand 10 Ohm sei, Wasser zersetzen. Wieviel ccm Knallgas werden in 20 Min. gebildet?

222. In welcher Zeit vermögen 6 hintereinander geschaltete Akkumulatoren von der Beschaffenheit wie in Aufgabe 221 in einem Knallgasvoltameter von 1,9 Volt Gegenspannung und 5 Ohm Widerstand 1 g Wasser zu zersetzen?

223. 10 hintereinander geschaltete Krüger-Ketten von je 1 Volt Spannung und je 4 Ohm Widerstand sollen einen Akkumulator von 2,2 Volt Gegenspannung, 0,02 Ohm Widerstand und 30 Amp.-St. Kapazität vollständig laden. In welcher Zeit ist die Ladung ausgeführt?

224. Wieviel g Zink und wieviel g Kupfervitriol werden bei dem Vorgang der Aufgabe 223 verbraucht?

225. Ein Akkumulator von 1,98 Volt Spannung und 0,02 Ohm Widerstand wird durch einen Platindraht von 2 Ohm, welcher in ein mit 25 ccm Wasser gefülltes Gefäfs eingetaucht ist, entladen. Um wieviel Grad nimmt die Temperatur des Wassers in 1 Min. zu?

226. Ein Strom von 40 hintereinander geschalteten Akkumulatoren von je 2 Volt Spannung und 0,01 Ohm Widerstand wird durch einen Draht von 30 Ohm Widerstand geleitet. Mittels der in letzterem erzeugten Wärme sollen 100 g Wasser von 25° zum Sieden erhitzt und völlig verdampft werden. In welcher Zeit geschieht dies, wenn Wärmeverluste ausgeschlossen sind?

227. Wieviel H.P.St. sind aufzuwenden, um 50 hintereinander geschaltete Akkumulatoren von je 2,2 Volt Gegenspannung, einem Widerstand von je 0,02 Ohm und einer Kapazität von 60 Amp.-St. pro Zelle zu laden, und in welcher Zeit ist die Ladung ausgeführt, wenn die Stärke des Ladungsstroms 0,5 Amp. beträgt?

VIII. Gruppe des Eisens.

§ 80.

Das Nickel, Niccolum, Ni = 58,7.

Die einander nahe verwandten Metalle Nickel, Kobalt und Eisen finden sich im elementaren Zustand im Meteoreisen, sonst nur in Verbindungen. Von diesen kommen die Sulfide und Arsenide des Nickels und Kobalts ziemlich oft vor, aber meistens nur in geringen Mengen. Aus dem schweren, wie Kupfer glänzenden Kupfernickel NiAs des Erzgebirges versuchten in früheren Zeiten die Hüttenleute Kupfer zu gewinnen. Aber statt eines Metallregulus erhielten sie immer nur ein schwarzes Pulver (weil das Nickel und Kobalt erst in hohen, früher nicht erreichbaren Temperaturen schmelzen) und nannten daher jenes Erz nach den Schimpfnamen der Berggeister, von denen sie sich getäuscht glaubten, Nickel bezw. Kobalt.

Das **Nickel** wird erst seit dem Jahre 1824 im grofsen gewonnen. Einen besondern Aufschwung nahm die Nickelindustrie vor 30 Jahren infolge der Einführung der Nickelmünzen. Ferner hat sich der Verbrauch an Nickel durch die in grofsem Umfang ausgeführte Vernicklung eiserner Gegenstände und vor allem durch die Bereitung des Nickelstahls so gesteigert, dafs die Nickelproduktion seit 10 Jahren um das 3 ½-fache zugenommen hat. Dieselbe betrug im Jahre 1900 7600 t im Werte von 22,8 Mill. M. (à kg 3,00 M). Am meisten, nämlich 40 %, erzeugten Canada und die Union aus nickelreichen Eisenkiesen. Das übrige Nickel lieferte Europa, und zwar Frankreich 24 %, England 20 % und das Deutsche Reich 16 %. Das wichtigste Erz für die europäische Produktion ist der aus Neu-Kaledonien eingeführte **Garnierit**, ein grünes, wasserhaltiges **Nickel-Magnesiumsilikat** (Ni, Mg) $SiO_3 + xH_2O$.

Die **Verhüttung** der Nickelerze ist je nach der Beschaffenheit derselben verschieden. Im Nickelwerk von **Altena** in Westfalen verarbeitet man den Garnierit nach folgendem Verfahren. Aus einem Gemisch des zerkleinerten Erzes mit Eisenkies werden backsteinartige Stücke geformt, und diese im Schachtofen mit Koks verschmolzen. Aufser grofsen Schlackenmassen erhält man hierbei den **Nickelrohstein**. Derselbe besteht wesentlich aus Eisen, Nickel und Schwefel, entspricht also dem Kupferkies und wird auch, da das Nickel den Schwefel fester hält als das Eisen, ähnlich wie ein sulfidisches Kupfererz weiter behandelt (S. 273 und 274). Indem man nämlich den Nickelrohstein pulverisiert, bis zum gewissen Grade röstet und dann das Eisen unter Zuschlag von Sand durch oxydierendes Schmelzen im Flammofen völlig verschlackt, ergibt sich der fast reines Nickelsulfid NiS darstellende **Nickelfeinstein**. Letztrer wird in Pulverform vollständig abgeröstet. Das aus Nickeloxydul NiO bestehende Röstgut wird mit kohlenstoffhaltigen Bindemitteln zu je 1 ccm grofsen Würfeln geprefst. Werden nun diese mit Holzkohlenpulver schichtweise in Graphittiegel eingelegt und mehrere Stunden der Weifsglut ausgesetzt, so werden sie nach der Gleichung: $NiO + C = Ni + CO$ zu metallischen Nickelwürfeln reduziert. Sie gelangen nach dem Polieren in den Handel, werden zu Nickelanoden vergossen, mit Kupfer oder Stahl zu Legierungen (s. diese) verschmolzen oder in Nickelsalze übergeführt.

Das Würfelnickel enthält durchschnittlich 2 % Kohlenstoff und kleine Mengen absorbierten Sauerstoffs. Hierdurch ist es, wie das Gufseisen, **schmelzbar**, aber auch wie dieses **spröde**, so dafs eine Bearbeitung durch Schmieden, Walzen oder Ziehen unmöglich ist. Um ein genügend **zähes** Nickel herzustellen, mischt man dem Nickeloxydul aufser Mehl noch 2 bis 3 % Braunstein bei und erhält so ein kohlenstofffreies Würfelnickel mit 2 % metallischem Mangan. Beim Umschmelzen desselben entzieht das Mangan dem Nickel allen Sauerstoff, und seine Oxyde steigen an die Oberfläche, wo sie von der Schlacke aufgenommen werden.

Die **Eigenschaften** des Nickels machen dasselbe zu einem sehr brauchbaren Metall, dessen Verwendungsgebiet sich noch weit mehr ausdehnen würde, wenn der Preis geringer wäre. Das Nickel ist von weifser Farbe, die einen Stich ins Gelbliche zeigt. Seine Härte gleicht der des Eisens. Daher läfst es sich in hohem Grade polieren und nimmt dann einen Glanz an, der an der

Luft fast so beständig ist wie der eines Edelmetalls. Seine Dehnbarkeit (dünne Nickelfolie, Filigrandraht) kommt der des Kupfers nahe. Mit dem Eisen hat es aufser der Härte die Schmiedbarkeit, Schweifsbarkeit und die magnetischen Eigenschaften gemeinsam, übertrifft aber das Eisen durch seine Festigkeit und vermag, was von ganz besonderer Wichtigkeit ist, in Gemischen mit Stahl nicht allein die Härte und Festigkeit, sondern auch zugleich die Zähigkeit desselben aufserordentlich zu erhöhen. Das Vermögen des Nickels, sich mit vielen Metallen leicht zu legieren und diesen seine Farbe und eine höhere Beständigkeit zu erteilen, wurde schon öfter hervorgehoben. In ausgedehntem Mafse versieht man die Metalle, namentlich das so leicht rostende Eisen, mit Überzügen aus reinem Nickel, indem man ihnen entweder Nickelblech aufschweifst (Plattieren) oder auf sie galvanisch eine Nickelschicht niederschlägt. Zu erwähnen ist hier ferner die Industrie der Metallpapiere; man beklebt Papierbogen mit Nickelfolie, bestreicht letztere mit farbigem Lack oder drückt ihr die mannigfachsten Muster aus Bronzefarben auf. Auch stanzt man aus solchem Metallpapier Buchstaben und Ziffern, um aus ihnen Schilder zusammenzusetzen.

Gegen Essigsäure ist das Nickel nicht beständig, und da Nickellösungen sehr giftig sind, so ist es ratsam, das Nickel zu Kochgeschirren und Küchengeräten nicht zu verwenden. Im übrigen löst sich das Nickel beim Erhitzen auch in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, besonders leicht aber in Salpetersäure auf. In diesen smaragdgrünen Lösungen treten die Nickelionen stets zweiwertig auf. Das gebräuchlichste Nickelsalz ist das dem Bittersalz, dem Zink- und Eisenvitriol ähnlich zusammengesetzte Nickelsulfat $NiSO_4 + 7 H_2O$ (S. 62), dessen Ammoniumdoppelsalz $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6 H_2O$ zur galvanischen Vernickelung gebraucht wird. Aus einer Nickelsulfatlösung scheidet Natronlauge den charakteristischen apfelgrünen Niederschlag von Nickelhydroxydul $Ni(OH)_2$ aus, der in der Hitze in das grüne Nickeloxydul NiO übergeht. Erhitzt man Nickelnitrat nicht ganz bis zum Glühen, so bleibt schwarzes Nickeloxyd Ni_2O_3 zurück, welches sich beim Erwärmen mit Salzsäure und Schwefelsäure wie ein Superoxyd verhält, da keine Salze mit dreiwertigen, sondern unter Entbindung von Chlor bezw. Sauerstoff nur solche mit zweiwertigen Nickelionen entstehen. Aus angesäuerten Lösungen wird das Nickel durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt. Dagegen schlägt Schwefelammonium schwarzes Nickelsulfür NiS nieder, welches sich aber, nachdem es einmal entstanden ist, in verdünnten Säuren nicht löst.

Aufgaben:

228. 0,5 g einer Reichsnickelmünze (25 % Nickel und 75 % Kupfer) werden in Salpetersäure gelöst. Wie lange mufs ein Strom, welcher in 1 Min. 3 ccm Knallgas von 18° und 755 mm Druck ausscheidet, die Lösung passieren, wenn beide Metalle vollständig gefällt werden sollen?

229. Um wieviel nimmt das Gewicht einer Stahlschere bei der galvanischen Vernicklung zu, wenn der Strom, welcher pro Min. 2,5 ccm Knallgas von 15° und 760 mm Druck entwickelt, 10 Stunden das Bad passiert?

§ 81.

Das Kobalt, Cobaltum, Co = 59,0.

Das Kobalt ist noch weniger verbreitet als das Nickel. Besondere Kobalterze sind im Erzgebirge geförderte Speiskobalt $CoAs_2$ und das in Form metallisch nzender Krystalle bei Tunaberg in Schweden vorkommende Glanzkobalt CoAsS.

Das metallische Kobalt hat eine praktische Verwendung noch nicht gefunden. gen Säuren verhält es sich wie das Nickel, indem es als zweiwertiges Ion in Lösung t. Die Krystallwasser enthaltenden Kobaltsalze sind granatrot, nehmen aber n das Krystallwasser beim Erwärmen ausgetrieben wird, eine tiefblaue Farbe (Sympathetische Tinte, Hygroskop, Wetterbilder). Auch die roten, wäfsrigen ungen der Kobaltsalze färben sich blau, wenn man ihnen durch Zusatz von rauchender zsäure oder Alkohol genügend Wasser entzieht und so die Entstehung der an ystallwasser ärmeren, nicht dissoziierten Salze veranlafst.

Aus heifsen Kobaltsalzlösungen fällt Kalilauge rosenrotes Kobalthydroxydul $(OH)_2$, welches beim Glühen unter Luftabschlufs graugrünes Kobaltoxydul CoO terläfst. Durch mäfsiges Erhitzen des Kobaltnitrats entsteht schwarzes Koltoxyd Co_2O_3. Indessen gibt es nur wenige und zumeist unbeständige Kobaltie mit dreiwertigem Kobaltatom.

Charakteristisch für das Kobalt ist die Erscheinung, dafs minimale Mengen irgend er Kobaltverbindung der Boraxperle sowie jedem Glasflufs eine bei den höchsten mperaturen beständige blaue Farbe erteilen. Daher verwendet man das Kobaltyd in der Porzellan- und Glasmalerei. Auch dient diesem Zwecke die Smalte, Pulver eines blauen Glases, welches durch Zusammenschmelzen gerösteter Kobalte mit Quarzsand und Pottasche hergestellt wird. Früher gebrauchte man dieselbe, schon im Altertum, auch als Malerfarbe, bis sie durch das Ultramarin gröfstenteils drängt wurde.

Da die Atomgewichte des Nickels und Kobalts fast gleich sind, so war man gegt anzunehmen, dafs sie nur Modifikationen eines Elements wären. Die Frage rt noch der Entscheidung. Jedenfalls stehen beide Metalle in inniger Beziehung, unter anderem aus der Erscheinung zu schliefsen ist, dafs die Mischung aus ccm einer Lösung von 14 g Nickelsulfat in 550 ccm Wasser mit 50 ccm einer sung von 5,6 Kobaltsulfat in 560 ccm Wasser fast farblos ist.

Das Eisen, Ferrum, Fe = 56,0.

§ 82.

Vorkommen und Verhüttung der Eisenerze.

Das Eisen ist von allen Metallen das wichtigste, weil es das brauchbarste d billigste ist, letzteres deshalb, weil es in der Natur nächst dem Aluminium meisten vorkommt, und zwar in solchen Formen, welche seiner Gewinnung ine zu grofsen Schwierigkeiten entgegensetzen. Unser Kulturleben würde ganz anderes Aussehen zeigen, wenn uns die Benutzung des Eisens vergt wäre.

Vorkommen. In allen Silikatgesteinen, welche die Hauptbestandteile der dkruste ausmachen, und demnach auch in allen Sedimentgesteinen, dem Ton,

dem Sand- und Kalkstein, ferner im Wasser sowie im Staube der Luft ist das Eisen in kleinen, chemisch gebundenen Mengen verbreitet, denen die hohe Aufgabe zufällt, in den Pflanzen und durch diese auch in den Tieren die Lebensvorgänge zu ermöglichen. Aus dieser allgemeinen Verbreitung des Eisens sowie aus der Tatsache, dafs das spezifische Gewicht der (auf 16 km Dicke geschätzten) Erdkruste nur 2,5 beträgt, während das der gesamten Erde auf 5,68 berechnet wird, zieht man den Schlufs, dafs auch im Innern der Erde das Eisen das Hauptelement ist. Unter dieser Voraussetzung erklärt sich das Auftreten der Eisenmeteoriten im Weltenraum als der Bruchstücke zertrümmerter Himmelskörper. Nähern sich diese der Erde, so stürzen sie mit rasender Geschwindigkeit auf dieselbe herab, erglühen hierbei infolge der Reibung in der Luft zu heller Weifsglut und zerplatzen mit heftigem Getöse, ehe sie den Erdboden treffen. Sie bestehen aus metallischem Eisen mit einem Nickelgehalt von 3 bis 8 %. Die ihnen eigentümliche streifige Struktur gibt sich beim Ätzen der Schliffflächen mit Salzsäure in Form der Widmanstättenschen Figuren leicht zu erkennen. Solches vom Himmel gefallene Eisen bietet dem Bewohner unkultivierter Gegenden noch heute ein willkommenes Material zur Anfertigung seiner Waffen. Mögen sich aber auch die Massen eines Eisenmeteoriten zuweilen auf mehrere Hundert Zentner belaufen, so haben sie doch für die moderne Zeit nur ein wissenschaftliches Interesse.

Für die Gewinnung der gewaltigen Eisenmengen, deren man heute im Haushalt, im Gewerbe, in der Industrie, für die Zwecke des Verkehrs und des Krieges bedarf, kommen fast ausschliefslich die in manchen Ländern reichlich vertretenen oxydischen Erze in Betracht.

Am wichtigsten sind folgende:

1. Der Spateisenstein. Er bildet gelbliche, krystallinische Massen von Eisenkarbonat $FeCO_3$, die wegen ihres hohen Mangan- und geringen Phosphorgehalts sehr geschätzt sind und in reinerer Form z. B. im Tal der Sieg und in der Steiermark vorkommen. In der Gestalt strahliger, in toniger Grundmasse eingebetteter Knollen heifst er Sphärosiderit. Kohleneisenstein (blackband) ist das für England wichtige, mit Ton und Kohle gemischte Eisenkarbonat.

2. Das Magneteisen. Dasselbe ist ein schwarzes, krystallinisches, an Eisen sehr reiches und meist ziemlich reines Erz, welches vorwiegend aus Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 besteht. Zuweilen zeigt es magnetische Eigenschaften, insofern es Eisenteile anzieht. Berühmt ist sein massenhaftes Auftreten in Schweden im Gebiet der Dal-Elf (Dannemora) und besonders in dem im öden Lappland gelegenen Gellivare-Distrikt, aus welchem die Erze per Bahn nach den Küsten geschafft und per Schiff nach den verschiedenen Industriestaaten Europas, denen sie zur Aufbesserung ihrer eignen Erze sehr erwünscht sind, exportiert werden.

3. Der Roteisenstein. Dieses meist dichte, viel verbreitete rote Erz enthält wesentlich Eisenoxyd Fe_2O_3. Im Deutschen Reich findet es sich namentlich an der Sieg und Lahn, sowie am Harz. Sehr rein sind die von Bilbao in Spanien exportierten Roteisenerze. Besondere Varietäten sind der zuweilen prächtig krystallisierende Eisenglanz von Elba, dessen Vorkommen schon die Römer ausbeuteten, ferner der strahlige, rote Glaskopf, der wegen

iner Härte zum Polieren der Silber- und Nickelwaren dient, und endlich der ötel, ein als Anstrichmittel verwendetes, weiches, tonreiches Roteisen.

4. Die Brauneisenerze bestehen wesentlich aus Eisenhydroxyd, welches ehr oder weniger mit Sand und Ton gemischt ist. Sie liefern das meiste eutsche Eisen. Namentlich wird im Rheingebiet die graugelbe, oder rote, einkörnige, als Minette bezeichnete Brauneisenvarietät verarbeitet, die sich n außerordentlichen Mengen in Lothringen findet. Nur setzt der hohe, is zu 1,5 % ansteigende Phosphorgehalt besondere Arbeitsmethoden voraus.

Verhüttung der Erze. Die oxydischen Erze des Eisens werden in einem n Freien stehenden, wegen seiner Höhe Hochofen oder Hohofen geannten Schachtofen mittels der Kohle und des sich aus ihr bildenden Kohlenxydgases reduziert. Zugleich muß die Kohle die für die chemischen Voränge erforderliche Energie zu liefern, und als Heizmittel dienen, also auf Kosten er in den unteren Teil des Ofens eingepreßten Gebläseluft teilweise verbrennen. Damit ein Eisen von bestimmter Beschaffenheit erzielt wird, werden verschiedene Erze je nach ihrer chemischen Zusammensetzung in etwa nußgroßen Stücken miteinander gemischt. Die Kohle wandte man früher in Form von Holzkohle an, was in holzreichen Ländern, wie Schweden und Rußland, noch heute geschieht. Aber seit dem Jahre 1840 gebraucht man allgemein Steinkohlenkoks, weil er billiger ist als Holzkohle und wegen seiner höheren Festigkeit eine Vergrößerung der Ofendimensionen zuläßt. Freilich hat man mit dem Umstand zu rechnen, daß der Koks durch seinen sich auf 8 % belaufenden Aschengehalt unerwünschte Stoffe zuführt. Nicht weniger als ein Sechstel aller Steinkohlen wird für den Hochofenbetrieb verkokt, ein Beweis für den gewaltigen Umfang, den die Eisenindustrie jetzt angenommen hat. Direkt Steinkohlen in den Hochofen zu bringen, geht nicht an, weil sie infolge der Teerbildung vor dem Verbrennen erweichen und die Stücke der Ofencharge so verkleben würden, daß der Gebläseluft der Durchtritt verwehrt wäre.

Da ferner die Erze erhebliche Mengen von Gangart enthalten, so sind die Bedingungen zur Entstehung einer möglichst leicht flüssigen Schlacke herzustellen. Gewöhnlich nun wiegen in der Gangart entweder Kieselsäure und Ton, oder Kalk und Magnesia vor. Keiner dieser Stoffe kommt in der Hochofentemperatur für sich allein zum Schmelzen. Verhältnismäßig leicht aber schmilzt das Calcium-Aluminiumsilikat, und daher sind je nach der Natur der Gangart einerseits Kalkstein oder Dolomit, anderseits Schiefer oder Sand den Erzen als Zuschläge beizufügen. Das Gemisch von Erzen und Zuschlägen heißt die Möllerung. Möllerung und Koks werden schichtweise nach genau erprobten Mengen in die obere Öffnung des Hochofens eingetragen.

Einen modernen Hochofen stellt die schematisierte Fig. 243 dar. Der im wesentlichen zylindrische Ofen ist größtenteils aus feuerfesten Steinen aufgeführt. Um ein Schmelzen der den höchsten Temperaturen ausgesetzten Partien zu verhindern, hat man in das Mauerwerk Kästen eingebaut, durch welche beständig Wasser fließt. Die Höhe des Ofens beträgt bis 25 m, sein Rauminhalt etwa 400 cbm. Auf dem unteren, zylindrischen, als Gestell bezeichneten Teil A ruht der sich nach oben erweiternde Kegel B, die Rast

genannt. An der Grenze beider sind kreisförmig 5 bis 10 Formen L ei
gemauert. Dieselben haben die Gestalt eines doppelwandigen, aus Phospho
bronze gegossenen Hohlkegels, dessen innerer Raum mit Wasser gekühlt wi
In jede der Formen ist luftdicht eine Düse K eingepaſst, durch welche
dem ringförmigen Verteilungskanal J heiſse Gebläseluft, Wind genannt, in
Ofen gepreſst wird. An die Rast schlieſst sich nach oben der fast zylindris
doppelwandige Schacht C an. Die innere Wand E, der Kernschach

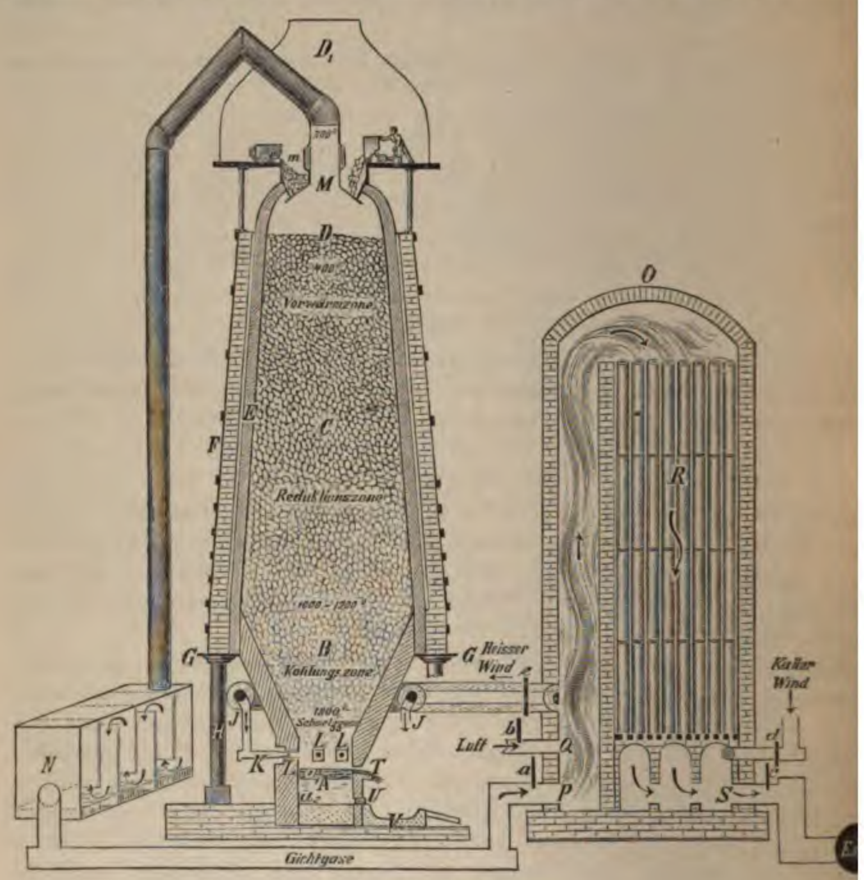


Fig. 243.
Eisenhochofen mit Winderhitzer.

besteht aus feuerfesten Steinen, die äuſsere Wand F, die Rauhmauer,
gewöhnlichen Backsteinen und ist von einer Reihe eiserner Ringe oder ein
Blechmantel umgürtet. Ein enger, mit Schlackenwolle ausgefüllter Raum zwisch
beiden Mauern des Schachts gestattet dem Kernschacht, sich selbständig a
zudehnen. Als Unterlage des Schachts dient die ringförmige, von den Säu
H getragene Eisenplatte G. Der obere, sich verjüngende Teil D des Of
heiſst die Gicht. Oberhalb derselben ist auf Säulen, welche auf der Ra

auer stehen, die *Gichtplattform* D_1 errichtet. Zu ihr wird das Material, nit welchem der Ofen zu beschicken ist, mittels eines Aufzugs emporgeschafft.

Soll ein neuer Hochofen in Betrieb gesetzt werden, so wird er erst mit blofsem Brennstoff gefüllt, und ist er genügend geheizt, so folgen nacheinander die Schichten der Möllerung und des Kokses, welche in dem Mafse, als sie im Ofen niedersinken, durch neue ersetzt werden. Beim Chargieren wird der Trichter M abwärts gedrückt. Der Wasserverschlufs m soll verhindern, dafs während der Zeit des Niedergangs des Trichters die Verbindung seines Halses mit dem grofsen, sich seitlich abbiegenden Gichtgasrohr unterbrochen wird. Ein Hochofen bleibt mehrere Jahre, zuweilen 20 Jahre, beständig n Tätigkeit.

In den einzelnen Teilen des Hochofens von oben nach unten finden nachehende Vorgänge statt. Unterhalb der Gicht in der Vorwärmzone wird die eschickung bei 400° getrocknet und aufgelockert, also für die kommenden rozesse vorbereitet. In der folgenden Reduktionszone werden die Erzstücke i 500° bis 900° fast bis auf den Kern zu Eisenpulver durch das Kohlenydgas reduziert:

$$Fe_3O_4 + 4\,CO = 3\,Fe + 4\,CO_2.$$

eses Gas entsteht, indem sich das vor den Formen durch die vollständige rbrennung des Kohlenstoffs gebildete Kohlendioxyd beim Aufsteigen durch glühenden Koksmassen nach der Gleichung:

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

nsetzt (S. 181). Das reduzierte, reine Eisenpulver schmilzt erst bei Temperaren, wie sie im Hochofen kaum erreicht werden. *Indessen nimmt es der in der oberen Rast liegenden Kohlungszone bei etwa 00° aus dem Kohlenoxyd* ($2\,CO = CO_2 + C$) *Kohlenstoff auf und* langt die Fähigkeit, in der mittleren Rast bei 1200° zu Tropfen zu *schmelzen.* leichzeitig erfolgt hier die Bildung der Schlacke. Würde sie schon bei geringeren emperaturen entstehen, bei denen die Erze noch nicht genügend reduziert nd, so würde ein grofser Teil derselben verschlackt werden und dann der eduktion seitens des Kohlenoxyds entgehen. Die letzten, noch unveränderten rzteile werden in der hohen Glut oberhalb der Formen direkt durch Kohlenoff in Eisen verwandelt. Aber auch Kieselsäure, Phosphorsäure und Manganxyd werden hier reduziert. *Daher mischen sich Silicium, Phosphor nd Mangan dem Eisen bei, während der Schwefel göfstenteils on dem Kalk der Schlacke gebunden wird.* Tropfen für Tropfen llt das Eisen an den Formen vorbei in das Gestell hinab, vor dem Verbrennen eschützt durch die Schlackenmassen, welche dasselbe umhüllen. Im Gestell ber sammelt sich das flüssige Eisen unter der Schlacke an, und während die tztere dauernd aus der Schlackenrinne T abfliefst, wird das Eisen täglich wa viermal aus der Abstichöffnung U nach Entfernung des dieselbe verhliefsenden Tonpfropfens in den Behälter V abgelassen, um von hier aus in rmen von Sand oder Gufseisen zu fliefsen, in denen es zu den etwa 60 cm gen und 15 cm dicken *Gänzen* erstarrt. In je 24 Stunden werden gegen

200 t Eisen produziert, und etwa die gleiche Menge Schlacke, die abe dreifache Volumen des Eisens einnimmt, fliefst in dieser Zeit aus dem I ofen ab.

In der Vorwärmzone vermag das aufsteigende Kohlenoxyd wegen de geringen, dort herrschenden Temperatur eine Reduktion der Eisenerze nicht zu erwirken. Noch vor wenigen Jahren liefs man es brennend aus der Gicht weichen. Heutzutage weifs man seine Energie aufs beste auszunutzen. Gichtgase enthalten zwar 50 % Stickstoff und 20 % Kohlendioxyd, der vermögen sie bei Luftzutritt auf Grund ihres 30 % betragenden Gehalt Kohlenoxyd und Wasserstoff (herrührend vom Wassergehalt der Gebläs mit Flamme zu verbrennen. Mittels einer gut ziehenden Esse werden si dem trichterförmigen Gasfang M (Fig. 243) in ein seitliches, längs des I ofens absteigendes Rohr abgesaugt, in dem Staubsammler N gereinigt hierauf teils zur Heizung der im Hochofenbetrieb tätigen Dampfmaschinen, zur Vorwärmung des Gebläsewindes verbraucht. Letzterem Zw dienen die Cowperschen Winderhitzer, von denen einer (mit (zeichnet) in der Fig. 243 schematisch dargestellt ist. Sie haben die G eines aus feuerfesten Steinen aufgeführten und mit einem Blechmantel kleideten Zylinders, der an Höhe zuweilen den Hochofen noch übertrifft. die Schieber a und b geöffnet, so treten bei P die Gichtgase und bei zur Verbrennung derselben erforderlichen Luftmassen ein. Die Flammen n den Verlauf der Pfeile, erhitzen ein System R von Tonröhren bis zu Rotglut und treten bei S aus, um noch zwei andere Winderhitzer (die Fig. nicht gezeichnet sind) zu passieren und dann in die Esse zu entwe Während so diese drei Wärmespeicher unter Feuer stehen, wird ein bereits geheizter Winderhitzer in umgekehrter Richtung von der Gebl durchströmt. Sein Gas-, Luft- und Rauchschieber a, b bezw. c sind geschl dagegen sind die Schieber d und e geöffnet, so dafs die Aufsenluft, na sie durch eine grofse Gebläsemaschine auf 0,5 bis 0,7 Atmosphären Übe komprimiert ist, sich im Winderhitzer auf 900° erwärmt und hierauf das Verteilungsrohr J in die Düsen K gelangt. Nach je zwei Stunden dieser Winderhitzer ausgeschaltet, und an seiner Stelle der heifseste de andern an die Gebläsemaschine angeschlossen. Wenn man erwägt, dafs p gegen 600 t Luft in den Hochofen geprefst werden müssen, und diese mit einer Temperatur von etwa 800° in den Ofen eintreten, so begrei welch grofse Energiemenge diesem mittels der Winderhitzer zugeführ und man versteht es, wie in der Schmelzzone des Ofens die hohen Tempe von 1800° zustande kommen, vermöge deren eine Ausbeute der Erze mindestens 1 % Eisen, welches in die Schlacke geht, möglich ist.

Die enormen, grünlichen oder gelblichen Schlackenmassen der Ho welche der Gangart der Erze, den Aschenteilen des Kokses und den Zus entstammen, sucht man in der Neuzeit in verschiedener Weise nutz machen. Man bereitet aus ihnen Bausteine, indem man sie durch Ablösch kaltem Wasser körnt und nach Beimischung eines meistens aus gelöschte bestehenden Bindemittels in Backsteinform bringt. Richtet man gegen dem Ofen fliefsende Schlacke einen Dampfstrahl, so bildet sich die Schla

wolle, welche als Wärmeschutzmittel verwendet wird. Auch eignen sich manche Schlacken zur Glas- und Zementfabrikation.

Das aus dem Hochofen abfließende, als Roheisen bezeichnete Eisen verdankt seine Schmelzbarkeit einem sich auf 2 bis 5 % belaufenden Gehalt an Kohlenstoff. Die hohe Temperatur, welche die Aufnahme dieses Kohlenstoffs seitens des Eisens voraussetzt, wird dem letzteren in der Kohlungszone des Hochofens geboten. Bis zum 15. Jahrhundert kannte man die Hochöfen nicht, vermochte überhaupt hohe Hitzegrade in großem Maße nicht zu erzeugen und daher das Eisen nicht in flüssiger Form zu erhalten. Da sich aber reichhaltige Eisenerze in gewissem Grade schon bei mäßiger Temperatur reduzieren lassen, so gewann man bereits mehrere Hundert Jahre v. Chr. ein reines, kohlenstoffarmes Eisen in Gestalt einer teigigen, schmiedbaren Masse. Nur blieb das Quantum derselben immer auf wenige Kilogramme beschränkt, und die Ausnutzung der Erze war, weil sich viel Eisen verschlackte, eine geringe. Erst die Verwendung der Hochöfen und die Erzeugung des Roheisens haben die Eisenindustrie zu einer Großindustrie gemacht.

Der hohe Kohlenstoffgehalt macht zwar das Roheisen gießbar, aber beim Erhitzen auf etwa 1100° geht es plötzlich in den flüssigen Zustand über und ist deshalb in der Hitze nicht schmiedbar und nicht schweißbar. Auch in der Kälte läßt es sich weder mit dem Hammer noch im Walzwerk formen, weil es zu spröde ist.

Die sonstigen Eigenschaften des Roheisens hängen von den relativen Quantitäten der übrigen Beimengungen ab, namentlich des Siliciums und des Mangans. Diese beiden Elemente gehen um so mehr in das Roheisen über, je heißer der Hochofen ist. Ferner wird die Entstehung siliciumreichen Roheisens durch eine viel Kieselsäure enthaltende Beschickung begünstigt, während anderseits bei Anwesenheit überschüssiger Kalkmengen mehr Mangan in das Roheisen übergeht. Übertrifft die Menge des Siliciums des Roheisens diejenige des Mangans, so scheidet sich aus dem Eisen beim Erstarren, besonders wenn es langsam vor sich geht (Sandformen), der größte Teil des Kohlenstoffs als Graphit ab. Letztrer bleibt beim Lösen des Eisens in Säuren als solcher zurück. Derartiges Eisen zeigt eine graue, körnige Bruchfläche, ist noch weich genug, um sich mit dem Hobel bearbeiten zu lassen, und füllt beim Gießen die Form scharf aus. Man nennt es graues Roheisen und verwendet es zu Gießereizwecken.

Waltet aber das Mangan gegenüber dem Silicium vor, so ist die Bruchfläche des Roheisens weiß, und letztres heißt Weißeisen. Dasselbe ist härter, weniger bearbeitbar und weniger dünnflüssig beim Schmelzen als das graue Roheisen. Diese Eigenschaften sind durch die Zustände bedingt, in welchen der Kohlenstoff im Weißeisen auftritt. Er ist darin teilweise ans Eisen zu einem Karbid chemisch gebunden, teilweise so fein verteilt, daß er mit dem Eisen gleichsam eine Legierung bildet. Daher kommt es, daß er beim Behandeln des Weißeisens mit Säuren in Gestalt von gasförmigen Kohlenwasserstoffen entweicht, und daß er aus dem geschmolzenen Weißeisen unter dem Einfluß des Sauerstoffs viel leichter verbrennt als der Graphit des grauen Roheisens. Diese Erscheinung ist bei der Verwendung des Weißeisens

zur Gewinnung der an Kohlenstoff ärmeren, schmiedbaren Eisensorten von hoher Bedeutung.

Eine Mittelform zwischen grauem und weifsem Roheisen ist das halbierte Roheisen. Dasselbe enthält in einer weifsen Grundmasse mehr oder weniger graues Eisen und dient sowohl zur Herstellung besondrer Gufswaren, als auch zur Gewinnung schmiedbaren Eisens.

Wie bei der Erzeugung eines dichten, blasenfreien Kupfergusses die Elemente Silicium und Mangan als Desoxydationsmittel verwendet werden (S. 276), so geschieht dies auch bei der Herstellung der schmiedbaren Eisensorten aus dem Roheisen. Zu diesem Zweck werden in besondern Hochöfen kieselsäurereiche bezw. manganreiche Chargen verblasen, welche einerseits das Ferrosilicium bis zu 20 % Silicium, anderseits das 5 bis 20 % Mangan enthaltende, in grofsblättrigen weifsen Flächen brechende Spiegeleisen, sowie das bronzefarbige, krystallinische Ferromangan mit einem Mangangehalt bis zu 80 % ergeben.

Die prozentische Zusammensetzung einiger Hochofenprodukte ist aus folgender Tabelle zu ersehen:

Tabelle XIX.

Roheisensorten	C	Si	Mn	P	S
1. Giefsereieisen	3,87	3,34	0,78	0,533	0,019
2. Puddelroheisen	3,50	0,20	3,00	0,300	0,060
3. Bessemerroheisen	3,89	1,99	3,76	0,130	0,060
4. Thomasroheisen	3,80	0,10	2,40	3,000	0,050
5. Ferrosilicium	1,50	12,00	2,00	0,086	0,026
6. Spiegeleisen	4,50	0,10	11,00	0,070	0,040
7. Ferromangan	6,35	2,00	60,00	0,150	0,005

§ 83.

Die Eisengiefserei.

Da das Roheisen das billigste Metall ist (8 bis 9 pf pro kg) und auch eine gewisse Widerstandsfähigkeit besitzt, so wird ein grofser Teil desselben, etwa ein Sechstel, für Giefsereizwecke verwendet. Das auf diese Weise verarbeitete Roheisen nennt man Gufseisen. Aus diesem werden die verschiedensten Gegenstände gegossen, z. B. Geschirre für den Hausgebrauch, Öfen, Gitter, Pfannen für die chemische Industrie, Maschinenteile, Kunstgegenstände etc. Indessen dürfen wegen der Sprödigkeit des Materials keine zu hohen Ansprüche an die Festigkeit desselben gestellt werden. Als Rohstoff dient im allgemeinen ein graues Roheisen von der in der Tabelle XIX gegebenen Zusammensetzung. Man benutzt zum Gufs gewöhnlich nicht direkt das aus dem Hochofen abfliefsende Eisen, sondern schmelzt die Gänzen nochmals ein, um durch Mischungen mit Weifseisenzusätzen bestimmte Produkte zu erzielen, in denen der Gehalt an Mangan, Schwefel und Phosphor, welche die Festigkeit beeinträchtigen, möglichst gering ist. Nur für den Kunstgufs ist ein höherer Prozentsatz an Phosphor erwünscht, da er die Dünnflüssigkeit der Masse erhöht.

as Umschmelzen des Roheisens wird in der Regel in einem 4 bis 5 m hohen, lindrischen, aus feuerfesten Steinen erbauten und mit einem Blechmantel umbenen Schachtofen, den man Kupolofen nennt, vorgenommen. Die Gicht sselben wird mit Roheisen, Koks und Kalkzuschlägen, welche die nachteiligen eimengungen des Roheisens verschlacken sollen, beschickt. Zur Unterhaltung des euers genügt kalter Gebläsewind, der durch zwei Düsen zugeführt wird. Einen rartigen Kupolofen A stellt die Fig. 244 dar, die auch die übrigen, in einer isengieſserei vorzunehmenden Arbeiten veranschaulicht.[1]) Der Former G ist mit beschäftigt, einige Schäden einer Form auszubessern. Die Formen erden meistens aus einem Sand hergestellt, welcher, um plastisch zu sein, was Ton, und um porös zu sein und das Anschmelzen der Sandkörner an



Fig. 244.
Eisengieſserei.

as Guſsstück zu verhüten, etwas Kokspulver enthält. Dieser Formsand ird in die Blechkästen J und K, von denen der eine Ober-, der andre Unterasten heiſst, um je eine Längshälfte des aus Holz gefertigten Modells H geampft. Sind endlich in dem Sand die Einguſskanäle und die zum Entweichen er Luft nötigen Windkanäle angebracht, so werden beide Kästen in passender Veise aufeinander gelegt. Soll der Guſs beginnen, so stöſst der Schmelzer B it einer Stange das Stichloch des Ofens ein, und die Gieſser D und E ngen das aus der Rinne C abflieſsende, weiſsglühende Eisen mit der Kelle zw. Pfanne auf, um es nach sorgfältiger Entfernung der Schlackenschicht in

1) Original im Leipziger Schulbilderverlag von F. E. Wachsmuth.

die Formen zu gießen, wie es der Gießer D_3 bereits tut. Größere Eisenmassen werden mittels eines Krans (s. F_1) transportiert. Sind die Gußstücke erkaltet, so werden sie aus den Formen gehoben und nach der Beseitigung der Eingüsse, Windpfeifen und Nähte durch Abdrehen, Bohren, Hobeln oder Schleifen weiter bearbeitet. Um sie vor dem Rosten zu schützen, werden sie meistens mit Graphit oder brennendem Leinöl geschwärzt oder auch auf galvanischem Wege mit einem Überzug von Nickel, Silber oder Gold versehen. Die für den Hausgebrauch bestimmten Gegenstände werden gewöhnlich emailliert, indem ihnen eine geeignete, Zinndioxyd enthaltende Glasur aufgebrannt wird.

Eine besondere Form des Gußeisens ist der Hartguß. Er zeichnet sich dadurch aus, daß die Oberfläche der Gußstücke aus einer Schicht des harten Weißeisens besteht, welche die von dem weicheren, aber zäheren grauen Roheisen gebildete Grundmasse bedeckt. Demnach sind die Objekte zugleich hart und in gewissem Grade zähe, leisten also dem Eindringen fremder Körper größeren Widerstand und halten deren Stöße aus, ohne zu zerbrechen. Man stellt die Hartgußobjekte, die immer eine größere Dicke besitzen müssen, her, indem man halbiertes Roheisen in gußeiserne Formen gießt, welche infolge der schnelleren Abkühlung des Gusses die Bildung von Weißeisen veranlassen, und dafür Sorge trägt, daß sich die Innenmasse langsam abkühlt. Aus Hartguß werden namentlich Walzen gefertigt, die in den Walzwerken verschiedener Industriezweige gebraucht werden. Besonders aber sind die 5 bis 40 cm dicken Hartgußpanzerplatten zu erwähnen, die im Grusonwerk bei Magdeburg gegossen werden. Sie dienen zur Konstruktion der Panzertürme, aus welchen die die Meeresküsten verteidigende Artillerie in gedeckter Stellung feuern kann.

§ 84.

Die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens.

Die außerordentlichen Vorzüge, welche das Eisen, abgesehen von seiner Billigkeit, vor allen andern Metallen voraus hat, die Eigenschaften, auf Grund deren es der hohen Inanspruchnahme auf Druck, Schlag und Zug genügt, erlangt das Eisen erst, wenn sich sein Gehalt an Kohlenstoff in den Grenzen von 1,5 bis 0,05 % bewegt, und wenn die Elemente Silicium, Mangan, Phosphor und Schwefel möglichst ausgeschlossen sind. Auch völlig reines Eisen ist unbrauchbar, weil es zu weich und wenig fest ist. Erst der Kohlenstoff in bestimmter Menge verleiht ihm eine Härte, die bis zu der des Glases, und eine Festigkeit, die bis auf 80 kg pro qmm gesteigert werden kann.

Sehr wichtig aber ist es, daß das Eisen mit diesen Eigenschaften einen hohen Grad der Dehnbarkeit verbindet, vermöge deren es durch Pressen, Hämmern, Walzen und Ziehen bleibende Veränderungen der Form verträgt. Insbesondere ist es in der Hitze mit dem Hammer schmiedbar und schweißbar, um so mehr, je geringer der Kohlenstoffgehalt ist. Denn je weniger Kohlenstoff es enthält, um so höher steigt sein Schmelzpunkt, der innerhalb jener Kohlenstoffgrenzen von 1400 bis 2000° zunimmt; um so mehr

aber verbleibt es unterhalb dieser Temperaturen in einem teigigen Zustand, der seine Formbarkeit mit dem Hammer zuläſst und es möglich macht, zwei Eisenstücke durch bloſsen Druck zusammenzuschweiſsen. Alle Eisensorten mit einem Gehalt von 1,5 bis 0,05 % Kohlenstoff, welcher immer in chemisch gebundener oder in legierter Gestalt auftritt, nennt man schmiedbares Eisen.

Die Festigkeit des schmiedbaren Eisens schwankt je nach dem Kohlenstoffgehalt und der Art der vorangegangenen Bearbeitung. Sie nähert sich im allgemeinen bei 1 % Kohlenstoff dem Maximum.

Auch das Härtemaximum setzt einen gewissen Kohlenstoffgehalt voraus, welcher zwischen 1 bis 2 % liegt. Aber mit der Zunahme der Härte sinkt der Grad der Zähigkeit und Bearbeitbarkeit des Eisens. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 0,6 bis 1,5 % läſst sich die Härte eines Eisenstücks variieren, und dies ist deshalb von Bedeutung, weil man einen Gegenstand aus weicherem Eisen zunächst formen und ihm alsdann die für den Gebrauch geeignete Härte erteilen kann. Solch schmiedbares Eisen, dessen Härte sich abändern läſst, heiſst Stahl und wird dem kohlenstoffärmeren, nicht härtbaren Eisen, dem Schmiedeeisen, gegenübergestellt. Indessen sind beide Begriffe nach dem Kohlenstoffgehalt nicht scharf genug zu begrenzen, zumal da die Anwesenheit von Nickel, Chrom und Wolfram in einem kohlenstoffärmeren Eisen dessen Härte so erhöhen kann, daſs sie das durch den Kohlenstoff allein bedingte Härtemaximum bei weitem übertrifft. Nur im allgemeinen darf man festhalten, daſs das an Kohlenstoff reichere schmiedbare Eisen härtbar ist. Auch der feinkörnige Bruch desselben läſst auf diese Eigenschaft mit einiger Sicherheit schlieſsen, während ein sehniger Bruch auf das nicht härtbare, zähere Schmiedeeisen deutet.

Der Härtegrad eines kohlenstoffreicheren, schmiedbaren Eisens nimmt, wie es auch bei andern Metallen der Fall ist, zu, wenn man es im nicht erwärmten Zustand hämmert, walzt und zieht. Das auf solche Weise hart gewordene Eisen kann man durch Tempern, d. h. durch Erhitzen bei Luftabschluſs und darauf folgendes langsames Abkühlen, wieder weich machen.

Will man dem zu Schneidinstrumenten oder sonstigen Werkzeugen verarbeiteten Stahl die gewünschte Härte verleihen, so bringt man ihn zunächst auf das als Glashärte bezeichnete Härtemaximum, bei welchem er so hart, aber auch so spröde wie Glas ist. Man erreicht die Glashärte dadurch, daſs man den Stahl bei möglichster Fernhaltung der Luft auf Rotglut erhitzt und durch Eintauchen in Wasser oder Öl plötzlich abkühlt. Der Kohlenstoff, der bei Glühhitze nur in der legierten Form vorhanden ist, behält dieselbe infolge der plötzlichen Abkühlung bei. Läſst man nun den glasharten Stahl an, d. h. erhitzt ihn auf Temperaturen von 220° bis 330°, entweder in Bädern oder an einem Holzkohlefeuer, bei welchem der Temperaturgrad an den durch Oxydschichten hervorgerufenen Anlauffarben (gelb, braun, rot, blau, grün) erkannt wird, so bildet sich mehr und mehr Eisenkarbid; der Stahl wird infolgedessen weicher und elastischer und behält dann den betreffenden Härtegrad, wenn man ihn von der Temperatur des Anlassens langsam erkalten läſst.

Die Elemente Silicium, Phosphor und Schwefel drücken die Qualität des schmiedbaren Eisens sehr herab. Silicium macht dasselbe faulbrüchig, d. h.

es zerfällt unter dem Hammer zu einer krümligen, an faulendes Holz erin Masse. Ähnliche Erscheinungen bewirkt der Schwefel, insofern er beim schmieden des Eisens in der Rotglut eine Zersplitterung des Metalls herv Solches Eisen heifst rotbrüchig. Ein Phosphorgehalt erzeugt den] bruch des Eisens; wirft man nämlich eine Stange kaltbrüchigen Eise einen Ambofs, so zerspringt sie ähnlich wie eine Glasstange.

§ 85.

Die Gewinnungsmethoden des schmiedbaren Eisen

Fast alles schmiedbare Eisen wird aus dem Weifseisen gewonnen. Le an sich unbrauchbar, ist daher nur ein Zwischenprodukt, dessen Hers aber deshalb nicht zu umgehen ist, weil sie eine ökonomische Ausnutzu Eisenerze möglich macht (S. 321). Die Methoden der Überführung des eisens in schmiedbares Eisen bestehen darin, dafs ersteres gefrischt, im geschmolzenen Zustand der chemischen Einwirkung des Sauerstoffs de ausgesetzt wird. Hierdurch wird nicht allein der Gehalt an Kohlenstof in Form von Kohlenoxyd entweicht, verringert, sondern es werden au übrigen Beimengungen beseitigt, indem sie in die Schlacke übergehen.

Je nach den Temperaturgraden, bei denen die Vorgänge des Fri statthaben, wird das schmiedbare Produkt im schweifsbaren oder flü Zustand erhalten und heifst daher Schweifseisen bezw. Flufseise

A. Die Darstellung des Schweifseisens

ist älter als die des Flufseisens. Bis zum Ende des 18. Jahrhunderts sie nur in kleinem Mafse betrieben. Mittels eines Holzkohlenfeuers mufste die Schmiede das Scl eisen aus dem Ro selbst bereiten. Wa letztres billig, so doch das schmiedbare teuer. Erst seitder Engländer Cort im 1784 den Puddel zefs erfunden hatte, l auch das schmiedbar sen im grofsen herg werden.

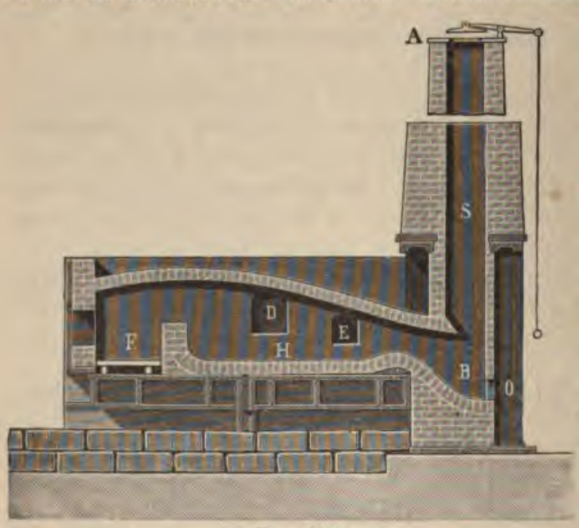


Fig. 245.
Puddelofen.

Fig. 245 zeigt Puddelofen im l schnitt. Derselbe i Flammofen. Auf ein Säulen getragenen, ei Platte ruht der flach H. Er ist, wie der

Teil des Ofens, aus feuerfesten Steinen erbaut und auf der Oberfläche mit einem aus eisenreichen Schlacken gestampften Futter versehen. Links vom Herd liegt jenseits der Feuerbrücke die Rostfeuerung F, in welcher Steinkohlen verbrannt werden. Das niedrige Ofengewölbe und der Luftzug des Schornsteins S bewirken, daſs die mit überschüssiger Luft gemischten Flammengase über den Herd hinwegstreichen. Wird nun die 200 bis 250 kg schwere, in Stücke zerschlagene Weiſseisencharge durch die Arbeitstüren D und E auf den vorgewärmten Herd gebracht, so kommt das Eisen bald zum Schmelzen. Mangan sowie ein Teil des Eisens verbrennen und bilden mit dem ebenfalls verbrennenden Silicium und den nach Bedarf zugefügten Zuschlägen Silikatschlacken, welche über die geneigte Fuchsbrücke B hinabflieſsen und aus der Öffnung O hinabgezogen werden. Gleichzeitig entsteht Eisenoxydoxydul Fe_3O_4. Dasselbe löst sich in der sich neu bildenden Schlacke auf und überträgt, während letztre mittels langer, eiserner Haken in das Eisenbad fortwährend hineingerührt wird (to puddle, umrühren), den Sauerstoff an den Kohlenstoff des Roheisens, um aus der heiſsen Luft immer wieder Sauerstoff aufzunehmen:

$$2\,Fe_3O_4 + 2\,C = 2\,CO + 6\,FeO,$$
$$6\,FeO + O_2 = 2\,Fe_3O_4.$$

Blaue Kohlenoxydflämmchen steigen zahlreich an die Oberfläche, welche hierdurch in eine dem kochenden Wasser ähnliche Bewegung gerät. Nach und nach wird auch der gröſste Teil des Schwefels und endlich auch des Phosphors oxydiert, dessen Oxyd sich mit dem Eisen erst dann verschlacken kann, wenn die Kieselsäure völlig entfernt ist. Andrenfalls würde der Phosphor immer wieder regeneriert werden:

$$P_2O_5 + 5\,Fe + 5\,SiO_2 = 5\,FeSiO_3 + P_2.$$

In dem Grade wie die Entkohlung fortschreitet, wird das Eisen immer dickflüssiger. Die entkohlten Eisenteilchen ballen sich zu teigigen Massen aneinander. Ein Durchrühren ist nicht mehr möglich. Man teilt den Eisenteig in mehrere Haufen, die man L u p p e n nennt, hebt diese einzeln aus dem Ofen und behandelt sie zunächst unter dem Dampfhammer, um die Schlackenteile möglichst herauszupressen, und sodann meistens im Walzwerk, um ihnen die Gestalt von Stäben zu geben. Letztere werden zu Blech, Draht, Nieten und Schrauben geformt oder gelangen in die Werkstätten der Schlosser und Schmiede, welche das Stabeisen zu mannigfachen Gegenständen verarbeiten.

Da beim Puddeln des Weiſseisens der Schwefel und Phosphor erst gegen Ende des Prozesses, wenn fast aller Kohlenstoff oxydiert ist, zu beseitigen sind, so liefern jene Luppen Schmiedeeisen, wie an dem sehnigen Bruch der gewalzten Stäbe zu erkennen ist. Um die aus Stahl bestehenden Feinkornluppen zu erhalten, muſs ein an Schwefel und Phosphor armes und an Mangan reiches Roheisen, also Spiegeleisen (S. 322) im Puddelofen gefrischt werden. Das Mangan ist hier insofern von Bedeutung, als sich in manganreicher Schlacke geringere Mengen von Eisenoxydoxydul lösen, so daſs der Entkohlungsprozeſs verlangsamt und in einem durch Proben zu bestimmenden Moment beim Schlieſsen der Schornsteinöffnung A unterbrochen werden kann.

Dieser Puddelstahl ist aber wegen des nie ganz fehlenden Schwefels und Phosphors und wegen des nicht völlig zu beseitigenden Schlackengehalts zu feineren Arbeiten nicht geeignet. Daher erzeugt man, wie es schon seit Anfang des 18. Jahrhunderts geschieht, aus dem reineren, kohlenstoffärmsten Eisen dadurch Stahl, daß man ihm gewisse Mengen Kohlenstoff einverleibt. In gemauerte Kästen, welche sich in einem Ofen befinden, trägt man schichtenweise Holzkohlenpulver und flache Schmiedeeisenstäbe ein, verschließt die Kästen luftdicht und erhitzt sie 7 bis 9 Tage auf helle Rotglut. Der Kohlenstoff der Holzkohle dringt hierbei analog den Diffusionserscheinungen der Flüssigkeiten in das Innere der Eisenmassen mehr und mehr ein. Ist, wie durch Entnehmen von Proben zu ersehen ist, ein bestimmter Kohlungsgrad erreicht, so läßt man die Kästen langsam erkalten, vereinigt mehrere Stäbe zu einer Garbe, erhitzt diese, schmiedet sie zusammen und reckt sie in die Länge. Diese Arbeit wird wiederholt, um den Stahl, den man Gärbstahl oder Zementstahl nennt, gleichmäßiger zu machen. Eine vollkommenere Homogenität wird aber erst beim Einschmelzen erreicht (s. Gußstahl).

Diesem Verfahren der Zementierung ist der äußeren Durchführung nach die Methode des Temperns ähnlich. Ersetzt man das Kohlepulver durch eisenoxydreiches Erzpulver und die Schmiedeeisenstäbe durch blank gescheuerte Gußstücke aus manganarmem, halbiertem Roheisen, die nur eine geringe Dicke besitzen, also kleinere Gegenstände, wie Werkzeuge, Türbeschläge, Schlüssel, Maschinenteile etc., so werden diese infolge der Oxydation des Kohlenstoffs durch den Sauerstoff des Erzpulvers in schmiedbares Eisen verwandelt. Die auf diese Weise fester und zäher gemachte Gußware heißt schmiedbarer Guß oder Temperstahl.

B. Die Darstellung des Flußeisens.

Wenn auch vor 100 Jahren der Puddelprozeß in der Eisenindustrie einen großen Fortschritt bedeutete, so ist er doch lange nicht ergibig genug, um die gewaltigen Mengen schmiedbaren Eisens, welche heutzutage im Eisenbahn-, Brücken-, Schiffs- und Maschinenbau verlangt werden, zu liefern. Außerdem haftet, wie es namentlich die vor dem Jahre 1870 gelegten Eisenbahnschienen erkennen ließen, dem Schweißeisen infolge seines Schlackengehalts der Mangel an, beim Gebrauch der Länge nach aufzusplittern. Es ist das Verdienst des Engländers Bessemer, im Jahre 1855 ein Verfahren eingeführt zu haben, nach welchem mit einfachen Mitteln und in erstaunlich kurzer Zeit aus Roheisen schlackenfreies schmiedbares Eisen in solchen Mengen erzeugt werden kann, die sich der Massenproduktion des Hochofens würdig anreihen.

I. Bessemer-Eisen. Der Apparat, in welchem nach Bessemer das Roheisen zu schmiedbarem Eisen mittels der Luft gefrischt wird, hat die Form einer 4 bis 5 m hohen Birne. Fig. 246 stellt dieselbe von vorn, Fig. 247 von der Seite und im Längsschnitt dar. Sie besteht aus einem mit mehreren Ringen umgürteten Eisenblechmantel, der mit einem dicken, aus tonhaltigem Quarzsand gefertigten Futter A ausgekleidet ist. B ist der offene Birnenhals. Der 40 cm dicke, auswechselbare Boden C enthält mehrere, 1 cm weite Düsenkanäle. Unterhalb desselben ist der Windkasten D fest angeschraubt. Er steht mit dem Rohr E in Verbindung, in welches vom Rohr G und dem hohlen

en F her mittels einer kräftigen Kompressionsmaschine pro Sekunde 5 cbm, ' warmer, mit 1,5 Atmosphären geprefster Wind geführt wird. Um die en F und H kann die Birne gedreht werden, und zwar mittels der auf ab bewegbaren Zahnstange J, welche in ein Getriebe des Zapfens H eingreift. Das an Schwefel und Phosphor arme, an Silicium und Mangan verhältnis- ig reiche Roheisen (S. 322) läfst man aus einem Kupolofen in Mengen von bis 15 t in den Hals der horizontal gerichteten Birne einfliefsen, ohne dafs selbe in die Düsen des Bodens gelangt. Alsdann setzt man das Gebläse in igkeit und richtet die Birne auf. Die Frischprozesse, die nun vor sich gehen, sprechen im allgemeinen denen des Puddelofens, verlaufen aber viel schneller, sie trotz der grofsen Charge schon nach etwa 20 Minuten beendigt sind. Die rch das flüssige Eisen geprefste Luft verbrennt zunächst das Silicium nebst einem

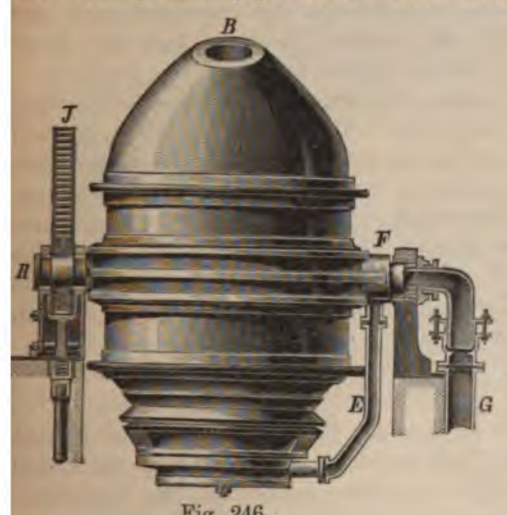


Fig. 246.
Bessemer- Birne von vorn.

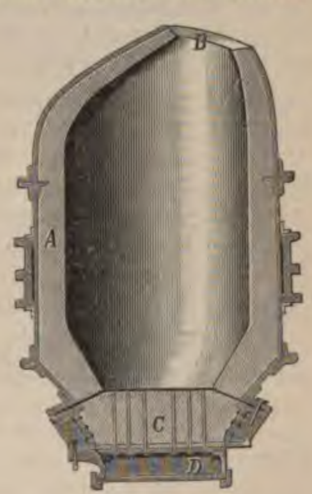


Fig. 247.
Bessemer- Birne von der Seite.

ntum Mangan und Eisen, so dafs sich Schlacken bilden, die teilweise in nufs- sen, weifsglühenden Stücken aus dem Birnenhals geschleudert werden. Die ch die Verbrennung des Siliciums (200 kg pro Charge) freiwerdende Wärme ist beträchtlich, dafs je 1 % Silicium die Temperatur der Metallmasse um 300 ° öht, also a u s r e i c h t, den Birneninhalt für die kurze Dauer der Frischprozesse nflüssig zu erhalten. D a h e r k o m m t h i e r d i e c h e m i s c h e E n e r g i e, lche der Koks vor den Formen des Hochofens durch die Reduk- n der Oxyde des Siliciums, Mangans und Phosphors dem Roh- en mitteilte, aufs beste zur Geltung. Bald nach jenem Schlacken- el bemerkt man aus dem Birnenhals die langen, blendend weifsen Kohlenoxyd- mmen emporlodern. Ist diese mit lautem Geräusch verbundene Kochperiode über, und ist auch das Mangan in Gestalt eines braunen Oxydrauchs in Esse entwichen, so stürzt man die Birne, giefst die noch vorhandene lacke ab, fügt der Metallmasse Ferromangan hinzu, welches das fast ganz kohlte Eisen bis zu dem verlangten Grad mit Kohlenstoff versehen und

das entstandene Eisenoxyd desoxydieren soll, und läfst nun den Birneninhalt in eine geräumige Giefspfanne fliefsen. Aus dieser gelangt es entweder in die bereits fertig gemachten Gufsformen, um zu Rädern, Glocken, Axen etc. vergossen zu werden, oder in vierkantige, gufseiserne Formen, Koquillen genannt, in denen es soweit erkaltet, dafs es im Walzwerk zu Eisenbahnschienen oder Trägern verschiedenen Querschnitts ausgewalzt werden kann.

Zu derartigen Masseartikeln ist das Bessemer-Eisen brauchbar, zu feineren Arbeiten aber nicht, weil der Schwefel und Phosphor, die auch in besseren Erzen vorkommen und ins Roheisen übergehen, durch den Frischprozefs in der mit saurem Futter versehenen Birne nicht entfernt werden. Um überhaupt diesen Prozefs durchführen zu können, war die deutsche Eisenindustrie genötigt, viele fremde Erze aus Bilbao, Algier und Schweden zu importieren, während sie ihre massenhaften, an Phosphor besonders reichen Minettevorräte nur zu Gufswaren verwerten konnte. Daher war der Vorschlag, den der Engländer Thomas im Jahre 1879 machte, nämlich das saure Futter der Bessemer-Birne durch ein basisches zu ersetzen, welches den Phosphor bindet, für die deutsche Eisenindustrie aufserordentlich erfolgreich.

II. Thomas-Eisen. Man verfährt in folgender Weise. Die Birne wird mit Ziegeln ausgekleidet, die man aus einem Gemisch von scharf gebranntem, gemahlenem Dolomit und Teer bei 300 Atmosphären prefst. Sie wird unter Zuschlag von gebranntem Kalk mit dem bis 3 % Phosphor enthaltenden, aber an Silicium armen Minetteroheisen chargiert, nachdem letzterem in einem 150 t fassenden, birnenförmigen Mischer, in welchem man das Roheisen aus dem Hochofen angesammelt hat, durch Hinzufügung von Ferromangan (auf Grund der hohen Affinität des Mangans zum Schwefel S. 301) fast aller Schwefel entzogen ist. Die Frischprozesse verlaufen ähnlich wie beim Bessemer Verfahren, nur fungiert hier besonders der Phosphor als Heizmittel. Er geht, sobald die Kohlenoxydflamme schwächer wird, mit dem Kalk in eine Schlacke über, welcher man die Formel $Ca_4P_2O_9$ zuschreibt. Diese Thomasschlacke wird am Ende des Prozesses in besondere Behälter abgelassen, nach dem Erkalten in Kugelmühlen fein gemahlen und liefert, ohne dafs sie durch Schwefelsäure aufgeschlossen werden mufs, ein vorzügliches Düngmittel; sie ist also ein recht ergibiges Nebenprodukt. Nach der Entfernung der Schlacke wird die Rückkohlung des Eisens der Birne entweder durch Ferromanganzuschlag bewirkt oder noch besser dadurch, dafs man gegen den aus der Birne fliefsenden Eisenstrahl hirsekorngrofses Kohlepulver bläst, welches sich im flüssigen Eisen löst, wie der Zucker im Wasser. Die Desoxydation und Dichtung des Eisens gelingt in vorzüglicher Weise, indem man bis 0,1 % Aluminium in den noch flüssigen Gufs eintaucht (S. 258).

Das Thomas-Eisen ist in jeder Hinsicht dem Bessemer-Eisen überlegen und nicht blofs für gröbere, sondern auch für feinere Eisenwaren tauglich.

III. Siemens-Martin-Eisen. Das sehr verbreitete Siemens-Martin-Verfahren ergibt ein schmiedbares Flufseisen, welches an Reinheit dem Puddeleisen ziemlich nahekommt, dieses aber dadurch übertrifft, dafs es frei von Schlacke ist. Schon im Jahre 1865 empfahlen die Gebrüder Martin in Frankreich, durch Eintragen von Schmiedeeisen in ein Bad geschmolzenen Roheisens Stahl

rzustellen. Aber erst in dem von Fr. Siemens im Jahre 1885 konstruierten egenerativofen mit Generatorgasfeuerung konnten die hohen emperaturen von 2000° und darüber erzeugt werden, welche eine Verwirkchung jener Idee möglich machten.

Fig. 248 erläutert im Aufrifs und Grundrifs das Prinzip des Regenerativfens, während Fig. 249 den zugehörigen Gasgenerator darstellt. Der letztere

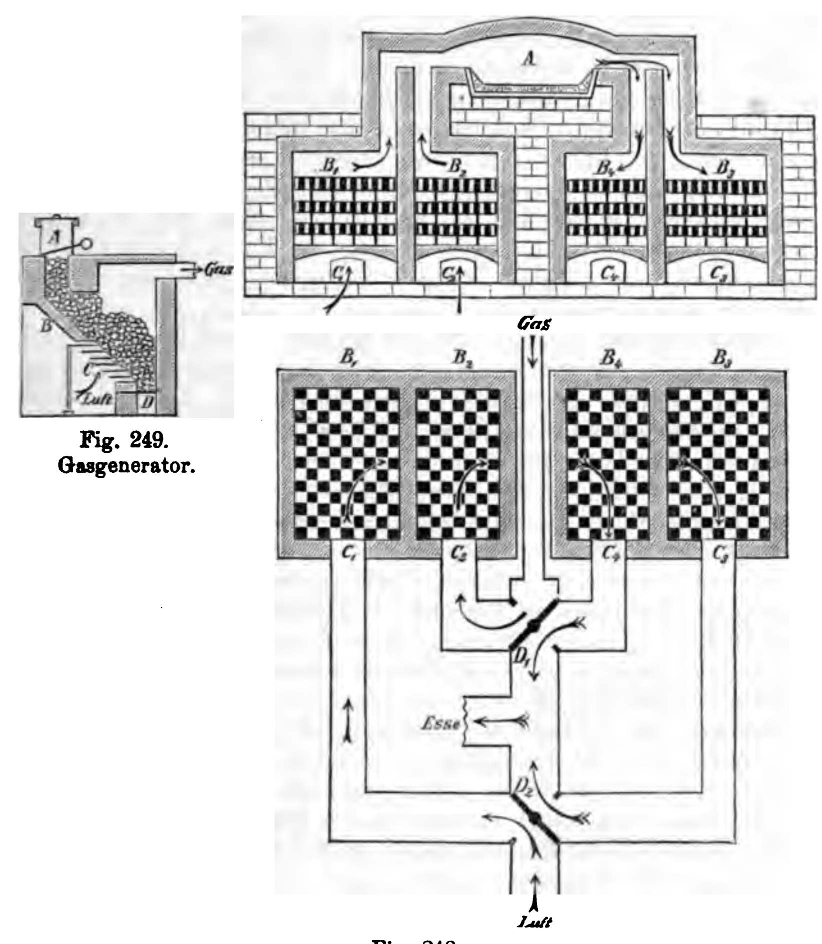


Fig. 249.
Gasgenerator.

Fig. 248.
Regenerativofen.

ird durch die Füllvorrichtung A mit Steinkohlen beschickt. Diese gleiten in cker Schicht auf der schrägen Ebene B und dem Treppenrost C entlang bis f den Horizontalrost D. Bei dem beschränkten Luftzutritt kann nur ein einer Teil der Kohlen zu Kohlendioxyd verbrennen. Der gröfsere Teil wird ch der Gleichung:

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

in Kohlenoxyd übergeführt, welches vermischt mit dem Stickstoff der durch C und D eindringenden Luft unter der Bezeichnung Generatorgas den Gaserzeuger verläfst. Der Regenerativofen zeigt in A den Herd. Dieser ist je nach der Natur des einzuschmelzenden Roheisens mit tonhaltigem Quarzsand oder Teerdolomitziegeln ausgefüttert. Seine Sohle ist schräg gerichtet und an der tiefsten Stelle mit der Abstichöffnung versehen. Unterhalb des Herds liegen die vier Regeneratorkammern B_1, B_2, B_3 und B_4. Sie sind mit feuerfesten Steinen so ausgefüllt, dafs genügende Zwischenräume zwischen diesen frei bleiben. Haben nun die Schieber D_1 und D_2, welche um die zur Ebene der Grundrifszeichnung senkrechte Axe drehbar sind, die in der Figur gezeichnete Stellung, so wird durch die Esse des Ofens von aufsen Luft durch C_1 nach B_1, und vom Generator das Gas durch C_2 nach B_2 angesaugt. Gleichsam aus einem gewaltigen Daniellschen Hahn schlagen die Flammen über den Herd A. Der Strom der Verbrennungsgase teilt sich sodann, heizt die Regeneratoren B_3 und B_4 bis auf etwa 1100° und tritt nun erst mit einer Temperatur von ungefähr 400° in die Esse. Nach Umstellung der Schieber D_1 und D_2 wird die Luft durch C_3, und das Generatorgas durch C_4 eingeführt. Beide wärmen sich in den Regeneratoren B_3 und B_4 vor, die Flammen passieren in umgekehrter Richtung als bisher den Herd A und heizen die Regeneratoren B_1 und B_2 an, ehe die Verbrennungsprodukte in die Esse gelangen. Die Umschaltung der Schieber findet alle 2 bis 3 Stunden statt. Man begreift, welch hohe Temperaturen im Herdraum dadurch erzeugt werden, dafs nach dieser sinnreichen, auch in andern Industriezweigen sehr beliebten Ofenkonstruktion der gröfste Teil der von den Verbrennungsprodukten mitgeführten Wärme zu gute gemacht oder regeneriert wird.

Ist die auf den Herd A gebrachte Roheisenmasse geschmolzen, so werden Abfälle schmiedbaren Eisens (Schienen, Kesselbleche, Kanonen) eingetragen, und zwar in Mengen, welche 40 bis 90 % der Gesamtcharge, die sich je nach der Gröfse des Herdes auf 4 bis 40 t belaufen kann, ausmachen. Sie lösen sich in dem Metallbade auf. Letztres gerät ins Kochen, also finden auch chemische Veränderungen, ähnlich denen im Puddelofen, statt, und es entsteht nach der Desoxydation und Kohlung ein Flufseisen, dessen Kohlenstoffgehalt in den Grenzen von 0,1 bis 1,5 % schwanken kann.

Das Siemens-Martin-Eisen hat vor dem Puddel- und dem Birneneisen den Vorzug, gleichmäfsiger und mit Bezug auf Festigkeit zuverlässiger zu sein. Daher liefert es das Material für Brückenbauten, Schiffsschrauben, Zahnräder, Achsen sowie für Drähte und Bleche jeder Dicke.

IV. **Gufsstahl**. Der Gufsstahl wird, wie die bisher behandelten Flufseisensorten, in flüssiger Gestalt gewonnen. Nur dient nicht das Roheisen als Ausgangsmaterial, sondern ein Eisen, welches bereits Stahl ist, aber durch Umschmelzen so schlackenrein und homogen gemacht werden soll, wie es auf keinem andern Wege geschehen kann. Gewöhnlich bedient man sich, um ein gutes Produkt von bestimmtem Kohlungsgrad zu erhalten, eines Gemisches von Puddel- oder Gärbstahlsorten. Da das Schmelzverfahren sehr hohe Temperaturen und die Fernhaltung der Luft voraussetzt, so werden die Rohstoffe in Mengen von höchstens 40 kg mit Flufsmittelzuschlägen in ver-

raphitreichen Tontiegeln auf dem Herd eines Regenerativofens ein-
n. Nach dem Öffnen des im Deckel angebrachten Gießlochs wird
flüssige Eisen in einem ununterbrochenen Strahl entweder in Formen,
immte Gegenstände darstellen, oder in Koquillen gegossen, aus deren
s ein weiter zu verarbeitendes Halbprodukt Stäbe gewalzt werden.
ußstahl oder Tiegelstahl ist nicht bloß das beste Flußeisen, sondern
das wertvollste Erzeugnis des gesamten Eisenhüttenbetriebs. Er
eits seit dem Jahre 1770 in einigen Fabriken Englands erzeugt,
ge Zeit den Kontinent mit diesem kostbaren Metall versahen. Erst
h Krupp in Essen gelang es im Jahre 1812 den englischen Guß-
nz vorzüglicher Qualität nachzumachen. Sein Sohn Alfred Krupp,
Verk seines Vaters schon im Jünglingsalter übernahm, erwarb sich
Verdienst, den Gußstahl aus mehreren Hundert Tiegeln in großen,
kg schweren Blöcken zu fabrizieren und aus diesen die Kanonen
, die dem Essener Gußstahlwerk den Weltruf verschafft haben. In
ßartigen Industriewerkstätte sind jetzt circa 27000 Arbeiter tätig.
1899 wurden täglich an Kohlen und Koks 3174 t verbraucht, also
durch 300 Güterwagen transportiert werden kann.
ı Zusätze der Metalle Nickel, Mangan, Chrom, Molybdän und
verden Legierungen gewonnen, welche den Tiegelstahl sehr fest und
en, aber ihm gleichzeitig eine hohe Zähigkeit verleihen, so daß er
llung gewisser Werkzeuge unersetzlich ist.

§ 86.

.chtigsten Methoden der Verarbeitung des Eisens.

ıigen Gegenstände, wie Glocken, Walzen, Räder, welche bereits durch das
schmiedbaren Eisens ihre definitive Gestalt erhalten, bedürfen nur noch
des Abdrehens, Hobelns, Polierens etc.
große Stücke bedeutet der Guß nur
fige Formgebung.
g werden sie, wie auch die Schweiß-
, im Hammerwerk dicht ge-
Die hierzu nötigen Hämmer werden mit
rieben. Fig. 250 stellt einen solchen
mer dar. Der Hammer A, ein Eisen-
iele Zentner schwer ist, wird zwischen
ı an der Stange B des im Zylinder C
ı Kolbens durch Unterdampf gehoben
roßer Wucht durch Oberdampf ab-
hleudert, so daß der mit Zangen auf
ß F gehaltene Eisenblock gestreckt
Arbeiter bei D reguliert die Zufuhr
E geleiteten Dampfs. Obwohl der
mmer im Kruppschen Gußstahlwerk
wiegt, bedient man sich hier statt
Schmieden von Kanonen, Kurbel-
d Schiffswellen der noch kräftiger
Schmiedepressen, welche durch
en Druck bewegt werden.

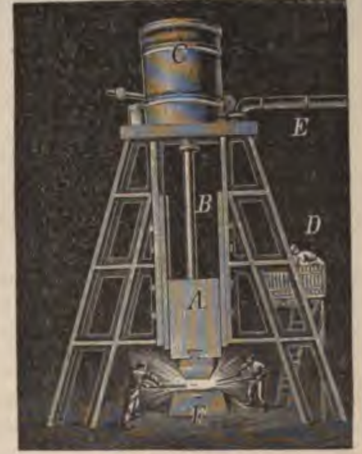


Fig. 250.
Dampfhammer.

Nach dem Schmieden wird der massive, für Kanonen bestimmte Gufsstahlblo
auf der Drehbank abgedreht. Sodann erhält er durch Ausbohren die Form eines Roh
dessen innerer Wandung die „Züge“ eingezogen werden. Diesem als Seelenrohr
zeichneten Rohr werden in der hintern Hälfte, weil hier beim Abfeuern der Gesch
der Druck der Pulvergase am stärksten ist, einige Mantelrohre sowie ein Ring au
prefst, der die Zapfen trägt, um welche die Kanone drehbar auf der Lafette angebr
wird. Die Kanone wird geladen, indem die am vordern Ende mit einem Zünder
sehenen Geschosse, Granaten und Schrapnels, deren Mäntel aus Tiegel- oder Ma
stahl geprefst und mit einer Sprengladung gefüllt sind, hinten in das Kanonenrohr
schoben werden. Nach ihnen wird der Kartuschezylinder mit der Pulverladung
gesetzt, und hierauf wird der das Kanonenrohr nach hinten abschliefsende Versch
keil eingefügt. Durch einen leisen Druck an einem Hebel bringt man beim Abfeu
wie es bei einem Perkussionsgewehr geschieht, ein Zündhütchen zur Explosion. D
entzündet die Pulverladung, deren Gasmassen das Geschofs abschleudern.

Krupp stellt Kanonen dar in Kalibergröfsen von 3,7 bis 42 cm und bis zu e
Gewicht von 120000 kg.

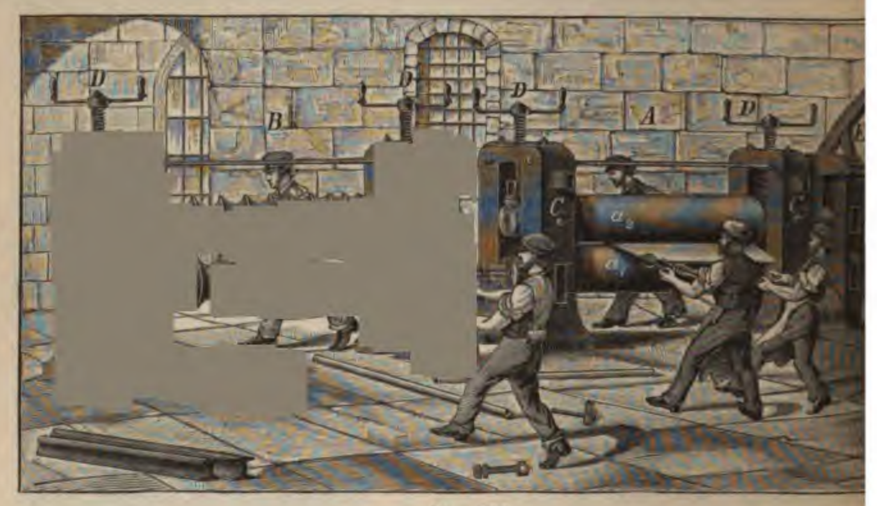


Fig. 251.
Walzwerk.

Von sonstigen, im Hammerwerk geformten Dingen seien die Schneidinstrum
vom Schwert an bis zu den kleinsten Messern und Scheren, erwähnt. Die beste
besteht wiederum aus Tiegelstahl (Henckels' Zwillingswerk in Solingen). Die gegoss
Blöcke werden unter dem Dampfhammer wiederholt ausgeschmiedet und dan
flachen Stäben gewalzt. Je nach der Gröfse des herzustellenden Objekts werden
Stäbe in Stücke zerschnitten, diese im rotglühenden Zustand zwischen zwei Fo
durch Fallhammerschläge geprefst und dann mit der Hand nachgeschmiedet. Nach
die Objekte hierauf geschliffen sind, werden sie glashart gemacht, bis zu der betreffe
Anlauffarbe am Kohlefeuer angelassen und poliert.

Noch mehr als der Hammer kommt bei der Formgebung des Eisens das W
werk in Tätigkeit. In Fig. 251[1]) stellt A ein Blech- und B ein Blockwalzwerk
Die Achsen der Walzen a_1 a_2 bezw. b_1 b_2 liegen in den Trägern C und werden d
die Stellschrauben D einander mehr oder weniger genähert. Das Schwungrad E
setzt die Achsen der Unterwalzen a_1 bezw. b_1 in Rotation. Durch die Drehung

1) Original im Leipziger Schulbilderverlag von F. E. Wachsmuth.

Unterwalzen werden infolge der Reibung die Oberwalzen a_2 bezw. b_2 ebenfalls gedreht, aber im entgegengesetzten Sinne, so dafs die von den Walzen erfafsten Eisenstücke fortgezogen werden. Entweder wird das zu verarbeitende Eisenmaterial nach jedesmaligem Durchgang über die Oberwalze hinweggehoben, oder es passiert das Walzwerk sowohl beim Hin- als Rückgang. In letzterem Fall mufs die Drehungsrichtung der Walzen jedesmal gewechselt werden.

Im Walzwerk gelangen die verschiedensten Sorten des schmiedbaren Eisens zur Bearbeitung. Fig. 251 zeigt, wie in einem Blockwalzwerk B ein rotglühender, dicker Rundstab auf einen allmählich abnehmenden Durchmesser bis zu 5 mm gestreckt wird. Fig. 252 erläutert die Entstehung des Façoneisens, nämlich der Eisenbahnschienen und der Doppel-T-Träger. Letztere finden, wie auch die ⊔-Eisen und L-Eisen für Bauzwecke eine ausgedehnte Verwendung.

Durch ein besonderes Verfahren ist es Krupp gelungen, dicke Gufsstahlringe, welche nach dem Ausstanzen eines weiten Lochs aus einer geschmiedeten Scheibe entstehen, mittels einer an der Innen- und einer an der Aufsenseite jenes Ringes pressenden Walze zu Reifen zu walzen, die den stern- oder scheibenförmigen Naben der Eisenbahnwagenräder als Bandagen aufgeprefst werden.

Die Bleche, ein viel gebrauchtes Halbmaterial, werden in verschiedenen Dicken, bis zu 0.1 mm, durch Auswalzen rotglühender vorgewalzter Platten im Blechwalzwerk A (Fig. 251) erhalten. Als Rohstoff wird in der Regel Thomas- oder Siemens-Martin-



Fig. 252.
Walzwerk für Eisenbahnschienen und Doppel-T-Träger.

Eisen verwendet. Da infolge der wiederholten Pressung das Eisen hart und spröde wird, so müssen die Bleche, um die in der Praxis verlangte Geschmeidigkeit zu erlangen, ausgeglüht werden. Zu diesem Zweck schichtet man sie, nachdem der Glühspan durch verdünnte Schwefelsäure abgebeizt ist, in grofser Zahl übereinander in eiserne Kästen, verschliefst diese und glüht sie in einem Ofen, in welchem man sie langsam erkalten läfst. Will man Schwarzblech erhalten, so werden die Bleche, die sich beim Ausglühen mit einer Eisenoxydoxydulschicht bedeckt haben, in kaltem Zustand im Walzwerk geglättet, wobei ihnen wieder eine mäfsige Härte erteilt wird. Um Weifsblech darzustellen, werden sie in einem Zinkchloridbade (s. Lötwasser S. 249) oxydfrei gemacht und durch Eintauchen in geschmolzenes Zinn mit einem Zinnüberzug versehen, der zwischen Walzen gleichmäfsig verteilt wird.

Aus bestem Tiegelstahlblech werden die zum Schreiben dienenden Stahlfedern fabriziert. Man stanzt aus dem weichen Blech bestimmt umgrenzte Stücke und erteilt diesen nach und nach die Form der Feder, indem man durch Pressung die Rundung erzeugt und die erforderlichen Löcher, Schlitze und Spalten anbringt. Letztere bewirken, dafs eine Feder hart oder weich schreibt. Das noch weiche und biegsame Material wird durch Erhitzen in Töpfen auf Rotglut und Einschütten in kaltes Öl glashart gemacht, in einem rotierenden, mit Gasflammen mäfsig erhitzten Zylinder getempert und endlich mit Kalkmilch und Sand gemischt, um in rotierenden Trommeln vom Glühspan gereinigt zu werden.

Die dickeren, für Bauten benutzten Eisenwellbleche erhalten ihre Form durch Pressung. Sie werden des Rostschutzes wegen durch Eintauchen in geschmolzenes Zink mit einer Zinkschicht bekleidet.

Bleche bis zu 30 mm Stärke dienen zur Konstruktion der Dampfkessel. Diese Kesselbleche werden jetzt bis zu 20 m Länge und 3,5 m Breite im Walzwerk her-

gestellt, so dafs nach der Pressung in die Zylinderform ihre freien Kanten nur eine einzige Reihe von Nieten nötig machen.

In einem Riesenwalzwerk der Kruppschen Fabrik, welches durch eine Maschine von 3500 HP betrieben wird, werden zwischen 1 m dicken und 4 m langen Walzen gewaltige Blöcke von Martinstahl, welchem einige Prozente Nickel beigemischt sind, zu Platten bis zu einer Dicke von 40 cm gewalzt und im glühenden Zustand durch Eintauchen in kaltes Wasser bis zur Diamanthärte hart gemacht. Mit diesen Nickelstahlplatten wird der Rumpf der Kriegsschiffe vom Bord bis zu einer 1,5 m unter die Wasserlinie reichenden Tiefe gepanzert. Ferner werden sie unter hydraulisch betriebenen Pressen zu Stücken geformt, aus denen man die drehbaren Panzertürme zusammensetzt, welche den über Deck befindlichen Kanonen Schutz gewähren. Die Nickelstahlplatten sind so hart und gleichzeitig so zähe, dafs die gröfsten Granaten, nachdem sie beim Aufschlagen nur einen schwachen Eindruck erzeugt haben, abspringen.

Das Schrägwalzwerkverfahren der Gebrüder Mannesmann bezweckt die Herstellung nahtloser Röhren. Dem weifsglühenden, aus bestem schmiedbarem Eisen bestehenden, zylindrischen Block wird zwischen zwei schräg gestellten Walzen eine doppelte Bewegung erteilt; einerseits schreitet er vorwärts, anderseits dreht er sich

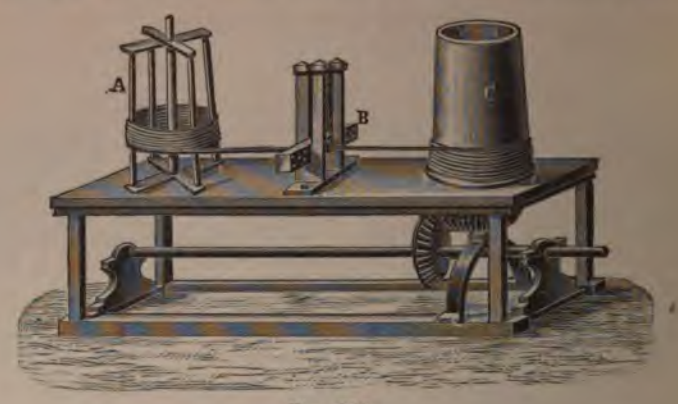


Fig. 253.
Drahtzieherei.

spiralig. Infolge der sehr hohen Rotationsgeschwindigkeit der Walzen wird die periphere Schicht des Eisenblocks schneller vorwärts geschoben als der Kern. Hierdurch entsteht in wenigen Sekunden eine nahtlose Röhre. Solche Röhren können bei beliebiger Wandstärke eine Länge bis zu 30 m und einen äufseren Durchmesser bis zu 600 mm erreichen. Sie dienen zu Gas-, Dampf- und Wasserleitungen, in der Fahrradindustrie und zu verschiedenen anderen Zwecken. Auch die zur Aufbewahrung komprimierter Gase bestimmten Flaschen werden vielfach aus Mannesmann-Röhren gefertigt.

Im übrigen werden eiserne Röhren erhalten, indem man Flachstäbe aus Schweifseisen zu einer Rinne biegt, und nach dem Erhitzen auf helle Rotglut die freien Kanten dadurch zusammenschweifst, dafs man die Rinne durch ein Loch über einen Dorn zieht.

Bis auf 5 mm Durchmesser kann das Eisen im Walzwerk zu Draht geformt werden. Um dünneren Draht herzustellen, spitzt man das Ende des auf einen Haspel A (Fig. 253) aufgewickelten Walzdrahts zu, steckt es durch ein weniger dickes Loch des aus sehr hartem Material bereiteten, fest stehenden Zieheisens B und zieht den Draht um die eiserne Trommel C, die durch ein Getriebe gedreht wird. Indem man dieses Verfahren wiederholt und den Draht nach und nach engere Löcher passieren läfst, erhält man schliefslich den verlangten Querschnitt. Derselbe kann bei kohlenstoffarmem Eisen bis auf 0,05 mm, bei Stahl bis auf 0,1 mm heruntergehen. Das Ziehen des Eisens

Draht mufs im kalten Zustand ausgeführt werden, weil die Festigkeit des glühenden
sens zu gering wäre. Da das Eisen durch die beim Ziehen erlittene Pressung immer
rter wird, so ist der Draht je nach Umständen in geschlossenen Trommeln auszu-
ihen, bevor er weiter gezogen wird.

Der Eisendraht dient zu mannigfachen Zwecken, insbesondere zu Telegraphen-
ihtleitungen, Saiteninstrumenten, Zäunen, Abtretern. Um den dem Wetter ausge-
sten Draht vor dem Rosten zu bewahren, wird er durch Eintauchen in geschmolzenes
ik (nicht auf galvanischem Wege, obwohl der verzinkte Eisendraht galvanisierter
iht heifst) verzinkt. Auch werden aus Draht als Rohstoff verschiedene Gegenstände,
Drahtstifte, Ketten, Stricknadeln, Nähnadeln, Uhrfedern und Sägen (letztere beiden
ch Flachwalzung) fabriziert.

Die verschiedenen Eisenarten sind in der folgenden Tabelle zusammen-
tellt.

Tabelle XX.

Einteilung der Eisenarten.

I. Roheisen.

9 bis 10 % fremde Stoffe, darunter 2 bis 5 % C.
öde. Beim Erhitzen plötzlich schmelzend, daher weder kalt noch warm schmiedbar.

Graues Roheisen.	B. Weifses Roheisen.	C. Eisenmangan.
2,5 bis 4 % C,	2,3 bis 5 % C,	5 bis 7 % C,
fstenteils Graphit.	gröfstenteils gebunden.	gebunden.
ich körnig.	Bruch körnig bis schuppig.	Bruch körnig.
melzpunkt 1100 bis 1300°.	Schmelzpunkt 1050 bis 1200°.	30 bis 80 % Mn.
z. Gew. 6,6 bis 7,6.	Spez. Gew. 7,0—7,9.	
ich genug für die Be-rbeitung.	Hart, nicht bearbeitbar.	
ist zu Gufswaren.	Zur Gewinnung des schmiedbaren Eisens und des schmiedbaren Gusses.	Zuschlag zur Gewinnung des schmiedbaren Eisens.
tgufs.	Spiegeleisen 6 bis 20 % Mn.	

II. Schmiedbares Eisen.

0,05 bis 2 % C, meistens weniger als 0,5 %.
ier. Schwer schmelzbar. Beim Erhitzen allmählich erweichend, daher schmiedbar.

A. Schweifseisen, erhalten in teigigem Zustand, daher schlackenhaltig.		B. Flufseisen, erhalten in flüssigem Zustand, daher schlackenfrei.	
) bis 0,5 % C,	b) 0,5 bis 1,5 % C,	a) bis 0,5 % C,	b) 0,5 bis 1,5 % C,
cher,	härter,	weicher,	härter,
ht härtbar,	härtbar,	nicht härtbar,	härtbar,
ldeleisen.	Puddelstahl, Gärbstahl.	Bessemereisen, Thomaseisen, Martineisen.	Bessemerstahl, Thomasstahl, Martinstahl, Gufsstahl.
melzp. 1800 bis 250°	Schmelzp. 1400 bis 1600°	Schmelzp. bis 1900°	Schmelzp. 1400 bis 1600°
z. Gew. 7,9 bis 8,1.	Spez. Gew. 7,85 bis 8,08.	Spez. Gew. 7,3 bis 8,0.	Spez. Gew. 7,4 bis 7,8.

Weltproduktion von Roheisen. Dieselbe ist in den Jahren 1865 bi 1897 von 9 Mill. auf 32 Mill. t gestiegen. An der Produktion vom Jahr 1897 waren die Union mit 34 % England mit 26 % und das Deutsche Reicl mit 19 % beteiligt. Die Produktion der übrigen Länder ist aus der graphische: Darstellung Fig. 254 zu ersehen. Dieselbe zeigt auch den Fortschritt der Eisen gewinnung vom Jahre 1860 an und läſst besonders den gewaltigen Aufschwun der Eisenindustrie in der Union und im Deutschen Reich (1870—71) erkennen

Der Preis für 1 t Roheisen betrug im Jahre 1898 61 M.

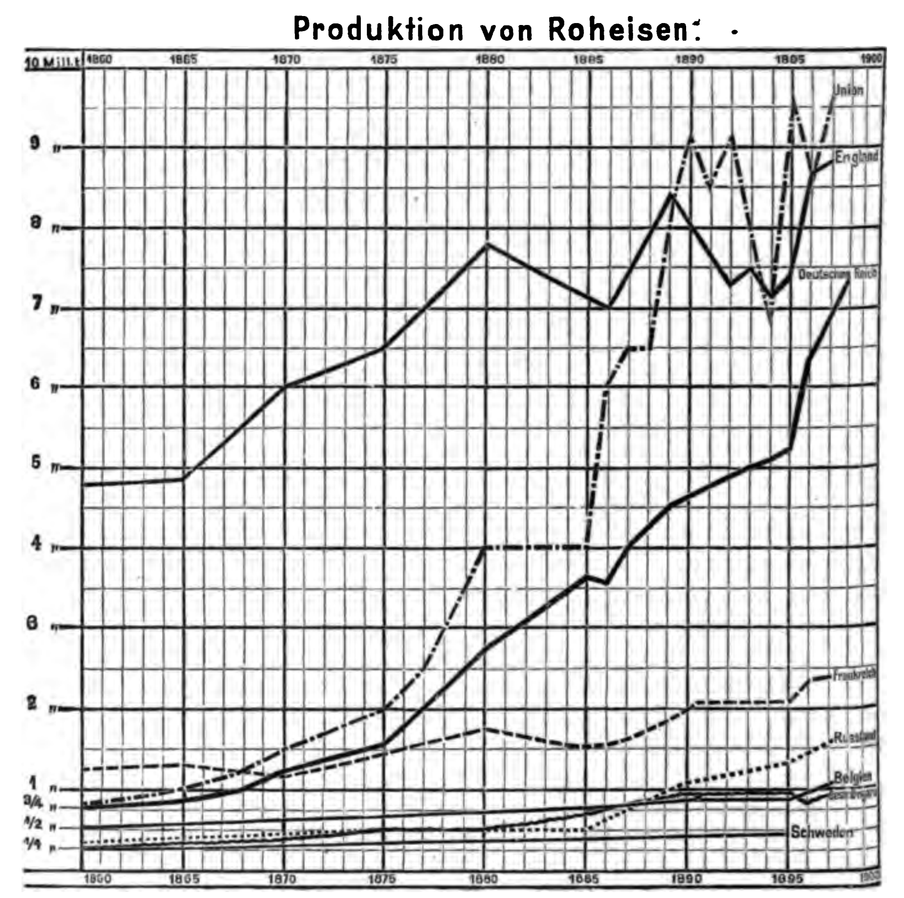


Fig. 254.

§ 87.

Das chemische Verhalten des Eisens.

Das Eisenatom ist in den wichtigsten seiner chemischen Verbindunge entweder zwei- oder dreiwertig. Die Verbindungen der ersteren Art heiſse F e r r o v e r b i n d u n g e n und entsprechen nach ihrem molekularen Bau d Magnesium- und Zinkverbindungen. Die Verbindungen des Eisens mit dr

vertigem Atom, die Ferriverbindungen, sind ähnlich zusammengesetzt wie lie des Aluminiums.

Verhalten des Eisens gegen Sauerstoff und Luft. Während das Eisen durch seine mechanischen Vorzüge alle andern Metalle weit übertrifft, erhält es sich infolge seines stark entwickelten Verbindungsvermögens wie ein nedles Metall, ein Umstand, welcher beim Gebrauch eiserner Gegenstände eider nur zu sehr berücksichtigt werden muſs. In erster Linie kommt seine roſse Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu vereinigen, in Betracht.

Im Zustand feinster Verteilung, wie es durch Reduktion des Oxyds Fe_2O_3 nittels des Wasserstoffs (S. 44) erhalten wird, ist das Eisen pyrophorisch, xydiert sich also unter Erglühen schon bei bloſser Berührung mit der Luft. Vird Eisenpulver in die Flamme des Bunsenbrenners gestreut, so verbrennt s, und zwar lebhafter als Kohlenpulver. Eine bis zu einer bestimmten Temeratur erhitzte Uhrfeder zeigt in einer mit Sauerstoff gefüllten Glocke eine er glänzendsten Verbrennungserscheinungen; an dem rotbraunen Belag der Flocke erkennt man das Oxyd Fe_2O_3 (Fig. 17, S. 19). Die weiſsglühenden 'unken, die unter dem Hammer des Schmieds vom hoch erhitzten Eisen davoniegen, sind wesentlich Eisenoxydoxydul Fe_3O_4 und werden Hammerschlag enannt. Selbst dem Wasser vermag das Eisen den Sauerstoff zu entziehen; enn kocht man in einem Kolben Wasser, welchem Eisenpulver beigemischt t, und fängt die entweichenden Gase in einem Zylinder auf, so lassen sie ch beim Entzünden als Wasserstoff erkennen. Der Versuch erinnert an das lagnesium, Zink und Aluminium. Daſs jene Wasserstoffentbindung noch lebafter ist, wenn Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet wird, ist bereits . 29 erörtert. Werden blanke Eisendrähte auf diese Weise behandelt, so igen sie sich nach dem Versuch mit einer graublauen Schicht von Eisenxydoxydul überzogen, die so fest haftet, daſs das Eisen nunmehr vor dem ngriff der Luft geschützt ist.

Während das polierte Eisen in trockner Zimmerluft, besonders im verhlossenen Schrank, seinen Glanz lange Zeit bewahrt, bedeckt es sich, wenn feuchter Luft oder dem Wetter ausgesetzt ist, sehr bald mit dem wohlbeannten, pulverigen, rotbraunen Rost, welcher wesentlich aus dem Ferribyroxyd $Fe(OH)_3$ besteht. Auſser dem Sauerstoff sind an den Vorgängen des ostens der Wasserdampf und das Kohlendioxyd beteiligt. Füllt man eine etorte mit 10 bis 20 g dünnem, blankem und spiralig gedrehtem Eisendraht, hüttelt ihn mit Kohlendioxyd enthaltendem Wasser, läſst letztres wieder fließen und verschlieſst den Retortenhals mit einem Hahn, so machen sich e Rostflecke schon nach wenigen Stunden bemerkbar. Der Verbrauch des uerstoffs beim Rosten zeigt sich daran, daſs Wasser in die Retorte einingt, wenn man den Hahn unter Wasser öffnet. Im einzelnen gehen während s Rostens folgende Prozesse vor sich. Zunächst entsteht Ferrokarbonat $FeCO_3$. sselbe löst sich in den kondensierten, Kohlendioxyd enthaltenden Wasserpfchen zu Ferrobikarbonat $FeH_2(CO_3)_2$ auf, und dieses verändert sich nach Gleichung:

$$4\,FeH_2(CO_3)_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Fe(OH)_3 + 8\,CO_2.$$

Die Rostmasse aber hebt sich von dem Metall ab, so daſs das regenerierte Kohlendioxyd unter der Mitwirkung der Luft und des Wassers von neuem Rost erzeugt, bis das Eisen völlig verzehrt ist. Ähnliche Vorgänge finden auch beim Verwittern der eisenhaltigen Silikatgesteine statt, und daher kommt es, daſs Kalkstein, Ton und Sandstein in der Regel Ferrihydroxyd mit sich führen. Die betreffenden Prozesse lassen sich im kleinen dartun, indem man in einer stark verdünnten Ferrosulfatlösung durch Zusatz einer Sodalösung Ferrokarbonat fällt, dann Selterwasser bis zum Klarwerden der Flüssigkeit zufügt und hierauf letztre kocht, wobei sich Ferrihydroxyd ausscheidet (S. 176, Kesselsteinbildung). Der Versuch macht auch das Vorhandensein von Ferrobikarbonat im natürlichen Wasser, besonders in den Stahlquellen von Pyrmont, Schwalbach, Spaa etc., verständlich.

Um das Eisen vor dem Rosten zu schützen, pflegt man es mit Ölfarbe anzustreichen (Brücken, Geländer). Indessen ist dieser Anstrich oft zu wiederholen, weil der Firnis beim Eintrocknen rissig wird. Am besten bewährt sich die Verzinkung (Telegraphendraht, Wellblech, Gitterdraht), während die Verzinnung (Weiſsblech) das Rosten sogar beschleunigt, falls der Zinnüberzug, wie es leicht vorkommen kann, verletzt wird. Schabt man von einem verzinkten und einem verzinnten Eisenblech die Metallüberzüge an einigen Stellen ab und setzt die Bleche mehrere Tage dem Wetter aus, so bleibt die freigelegte Eisenfläche des Zinkblechs blank, aber die des Weiſsblechs zeigt sich stark verrostet. Die Erscheinung erklärt sich dadurch, daſs das sich niederschlagende, mit Spuren von Elektrolyten behaftete Wasser einerseits mit dem Zink und dem Eisen, anderseits mit dem Eisen und dem Zinn kurz geschlossene galvanische Ketten bildet, und daſs das Eisen in der ersten Kette Ableitungselektrode, in der zweiten Kette Lösungselektrode ist (S. 282, Spannungsreihe).

Verhalten des Eisens gegen Säuren. Nach der dem Eisen in der Spannungsreihe zukommenden Stellung verdrängt es aus den verdünnten Säuren, selbst den schwächeren, wie der Essigsäure, den Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur. Hierbei geht es als fast farbloses Ferroatom in Lösung. Aus solchen Lösungen scheiden sich die Ferrosalze in Form schwach grüner, meistens Wasser enthaltender Krystalle aus, welche beim Entwässern weiſse Pulver bilden.

Das bekannteste Ferrosalz ist das Sulfat $FeSO_4 + 7H_2O$. Es wird gewöhnlich als Eisenvitriol oder grüner Vitriol bezeichnet. Man gewinnt es als Nebenprodukt beim Ausfällen des Kupfers oder Silbers aus den Sulfatlösungen dieser Metalle mittels des Eisens:

$$Cu^{\cdot\cdot}SO_4'' + Fe = Fe^{\cdot\cdot}SO_4'' + Cu.$$

An der Luft zeigen die Eisenvitriolkrystalle groſse Neigung zum Verwittern, wobei sie nicht allein Krystallwasser abgeben, sondern auch infolge des Bestrebens der Ferroatome, in Ferriatome überzugehen, Sauerstoff aufnehmen. Schneller finden diese Vorgänge beim Rösten der Vitriolkrystalle statt. Es entsteht hierbei basisches Ferrisulfat:

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(SO_4)(OH).$$

Wird dieses Röstgut in einem Porzellantiegel, welchem mittels Gips der Kopf einer Tonpfeife aufgekittet ist, stark erhitzt, so entweichen aus dem Stiel der letzteren Dämpfe, die sich in einer Vorlage zu rauchender Schwefelsäure kondensieren (Prinzip der früheren Gewinnung des Nordhäuser Vitriolöls):

$$4\,Fe(SO_4)(OH) = 2\,Fe_2O_3 + 2\,H_2SO_4 + 2\,SO_3.$$

Das im Rückstand vorhandene rote Ferrioxyd Fe_2O_3 wird unter dem Namen Englisch Rot, Colkothar oder caput mortuum als Putz- und Poliermittel verwendet.

Auch die wäfsrige Lösung des Eisenvitriols nimmt leicht Sauerstoff aus der Luft auf und trübt sich unter Ausscheidung basischen Ferrisulfats. Daher fällt durch Natronlauge oder Ammoniak nicht die reine, an sich *weifse Ferrobase* $Fe(OH)_2$, sondern ein grünliches Gemisch dieser und der *rotbraunen Ferribase* $Fe(OH)_3$ aus. Dasselbe nimmt an der Luft infolge der sich fortsetzenden Oxydation sehr bald die Farbe der Ferribase an:

$$4\,Fe(OH)_2 + O_2 + 2\,H_2O = 4\,Fe(OH)_3,$$

ein Verhalten, welches an die Prozesse des Rostens erinnert. Beständiger ist die wäfsrige Lösung des *Ferroammoniumsulfats* $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6\,H_2O$. Man erhält dieses Doppelsalz, wenn man das Gemisch äquivalenter Lösungen der beiden Sulfate der Krystallisation überläfst.

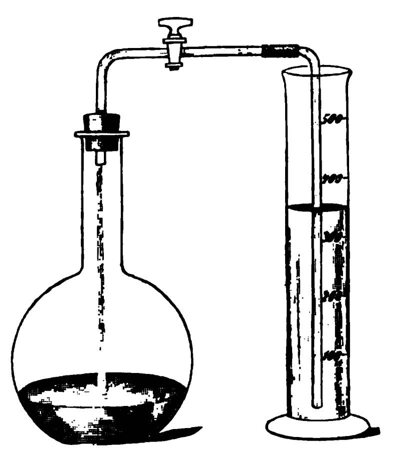


Fig. 255.
Oxydation der Ferrosalze.

Die Aufnahme des Sauerstoffs der Luft bei der freiwilligen Oxydation der Ferrosalzlösungen wird durch folgenden Versuch demonstriert. In einen Kolben von 3 *l* Inhalt (Fig. 255) giefse man der Reihe nach die Lösungen von 45 g Seignettesalz in 150 g Wasser, von 12 g Eisenvitriol in 30 g Wasser und von 18 g Kaliumhydroxyd in 30 g Wasser. Dieses Gemisch ist klar und von dunkelgrüner Farbe. Verschliefst man den Kolben mit einem Pfropfen, der einen geschlossenen Glashahn trägt, und überläfst das Gemisch, welches öfter zu schütteln ist, zwei Stunden der Einwirkung der Luft des Kolbens, so werden beim Öffnen des Hahns 150 bis 200 ccm Wasser aus dem Mefszylinder angesaugt.

Entsprechend diesen Erscheinungen des Ferrosulfats, welche auch bei andern Ferrosalzen zu beobachten sind, zeigen die Ferroionen das Bestreben, sich durch Aufnahme je einer positiven, elektrischen Ladung in Ferriionen zu verwandeln, und da sie hierbei auch je eine Anionenvalenzmenge in Anspruch nehmen, so wirken sie als Reduktionsmittel. Demnach werden aus Gold- und Silbersalzlösungen diese Metalle gefällt:

$$3\,Fe^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' + Au^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3{}''' = 3\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3{}''' + Au,$$
$$2\,Fe^{\cdot\cdot}SO_4{}'' + Ag_2{}^{\cdot\cdot}SO_4{}'' = Fe_2{}^{\cdot\cdot\cdot}(SO_4{}'')_3 + 2\,Ag.$$

Beim Kochen einer Ferrosalzlösung mit Chlorwasser oder Salpetersäure entstehen ebenfalls Ferrisalze:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' + Cl_2 = 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3{}''',$$
$$6\,Fe^{\cdot\cdot}SO_4{}'' + 3\,Cl_2 = 2\,Fe_2{}^{\cdot\cdot\cdot}(SO_4{}'')_3 + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3{}''',$$
$$\begin{cases} 6\,Fe^{\cdot\cdot}SO_4{}'' + 3\,H_2{}^{\cdot\cdot}SO_4{}'' = 3\,Fe_2{}^{\cdot\cdot\cdot}(SO_4{}'')_3 + 3\,H_2 \\ 3\,H_2 + 2\,HNO_3 = 4\,H_2O + 2\,NO. \end{cases}$$

(Reaktion auf Nitrate.) Die durch solche Oxydationen sich bildenden F[...] salze erkennt man daran, daſs Natronlauge oder Ammoniak sogleich die br[...] rote Ferribase fällen.

Das in den Laboratorien am meisten gebrauchte Ferrisalz ist das Fe[...] chlorid. Man stellt es in Gestalt einer wachsgelben, bröckligen Masse [...] indem man in eine Ferrochloridlösung Chlor bis zur Sättigung einleitet [...] soviel Wasser verdampft, daſs der beim Abkühlen erstarrenden Substan[...] Formel $Fe\,Cl_3 + 6\,H_2O$ zukommt. Dieselbe löst sich in vielem Wasser fa[...] auf, ein Zeichen, daſs auch die Ferriionen wie die Ferroionen farblos [...] Eine solche Lösung wird auf Zusatz konzentrierter Salzsäure gelb, weil [...] die Dissoziation rückgängig macht. Beim Kochen nimmt die verdünnte, [...] lose Lösung eine rote Färbung an. Denn nach der Gleichung:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3{}''' + 3\,H_2O = 6\,H^{\cdot}Cl' + 2\,Fe(OH)_3$$

spaltet sich ein Teil des Ferrichlorids in Salzsäure und Ferrihydroxyd. [...] tres bleibt aber in dem übrigen Ferrichlorid gelöst, und zwar in einer e[...] artigen, kolloidal genannten Form, wie sie die Leim- und Eiweiſssubst[...] zeigen. Auch die konzentrierte Ferrichloridlösung ist rot. Sie enthält a[...] dem dissoziierten und dem nicht dissoziierten Anteil des Salzes kolloi[...] Ferrihydroxyd und vermag von diesem, wenn es frisch gefällt ist, [...] reichliche Mengen aufzulösen. Aus einer derartigen Lösung, wenn man s[...] einen Behälter bringt, dessen Boden aus Pergamentpapier besteht, und d[...] Behälter in ein gröſseres, mit Wasser gefülltes Gefäſs hängt, diffundiert [...] und nach die Salzsäure, nicht aber das kolloidale Ferrihydroxyd. Da n[...] dem Maſse, als Salzsäure diffundiert, die Zersetzung des Ferrichlorids [...] obiger Gleichung fortschreitet, so bleibt in jenem Behälter schlieſslich [...] wäſsrige Lösung von Ferrihydroxyd zurück. Dieselbe ist [...] dissoziiert und vermag auch, wie alle Kolloidstoffe, den galvanischen S[...] nicht zu leiten. Jene Methode, eine an sich in Wasser unlösliche Substa[...] eine in Wasser gelöste Form zu bringen, nennt man Dialyse.

Die 43,5 prozentige Ferrichloridlösung dient bei Verwundungen als [...] stillendes Mittel.

In verdünnter Salpetersäure, deren spezifisches Gewicht die Zahl 1[...] nicht übersteigt, löst sich das Eisen zu Ferronitrat $Fe(NO_3)_2$. Hat [...] Säure das spezifische Gewicht 1,12 und darüber, so entsteht Ferrini[...] $Fe(NO_3)_3$. Dagegen wird das Eisen in einer Säure vom spezifischen Ge[...] 1,48 nicht gelöst. Eine sichere Erklärung für diese Erscheinung ist b[...] noch nicht gefunden. Man sagt, das Eisen sei in den passiven Zust[...] versetzt. Indessen geht nach dem Verdünnen der Säure der Vorgang [...] Lösung wiederum von statten.

Die Lösungen der Ferrisalze lassen sich zu Ferrosalzen reduzieren, [...] den Ferriatomen je eine positive Ladung entzogen, und die entsprec[...]

Anionenmenge anderweitig in Anspruch genommen wird. Die Stannochloridlösung, von deren reduzierender Wirkung schon wiederholt die Rede war, wirkt auf eine Ferrichloridlösung nach der Gleichung:

$$2\,F^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3{}''' + Sn^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' = 2\,Fe^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}Cl_4{}''''.$$

Das Vermögen der Ferrichloridlösung, Chlorionen abzutreten, kann zur Depolarisation galvanischer Ketten benutzt werden (S. 306). Als Reduktionsmittel der Ferrisalze eignet sich ferner die schweflige Säure. Sie nimmt aus einer Wassermolekel das Sauerstoffatom auf, so dafs zwei Wasserstoffatome frei werden, die in den Ionenzustand übertreten:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3{}''' + H_2O + H_2{}^{\cdot\cdot}SO_3{}'' = 2\,Fe^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' + 2\,H^{\cdot}Cl' + H_2{}^{\cdot\cdot}SO_4{}''.$$

Wird Schwefelwasserstoff zu einer Ferrichloridlösung gebracht, so entsteht nicht das Ferrisulfid $Fe_2\,S_3$, dessen Existenz überhaupt zweifelhaft ist; vielmehr werden die Schwefelionen S'' entionisiert, indem sich ihre beiden negativen Ladungen mit zwei positiven, von zwei Ferriionen zur Verfügung gestellten Ladungen ausgleichen:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3{}''' + H_2{}^{\cdot\cdot}S'' = 2\,Fe^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' + 2\,H^{\cdot}Cl' + S.$$

Aber auch das entstehende Ferrosalz wird durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, weil das Ferrosulfid in der Säure, welche frei werden würde, löslich ist. Wird doch der Schwefelwasserstoff durch Übergiefsen des Ferrosulfids mit einer verdünnten Säure dargestellt! Will man aus einer Ferrosalzlösung das Eisen als Sulfid abscheiden, so mufs man das Auftreten der Wasserstoffionen vermeiden, also Ammoniumsulfid anwenden (S. 121):

$$Fe^{\cdot\cdot}Cl_2{}'' + (NH_4)_2{}^{\cdot\cdot}S'' = Fe\,S + 2\,NH_4{}^{\cdot}Cl'.$$

Dieser F e r r o s u l f i d n i e d e r s c h l a g ist schwarz, wasserhaltig und an der Luft leicht zu Ferrosulfat oxydierbar, daher mit dem synthetisch dargestellten, bronzefarbigen, krystallinischen Schwefeleisen wahrscheinlich nicht identisch.

Die weitere Reduktion der Ferrosalzlösungen zu metallischem Eisen gelingt auf dem Wege der Elektrolyse. Bringt man in einen Trog 1 *l* Wasser, in welchem 135 g Eisenvitriol und 100 g Salmiak gelöst sind, ferner als Anode eine Eisenplatte und als Kathode eine blanke Kupferplatte, so scheidet sich an dieser beim Durchleiten eines schwachen Stroms eine graue, glänzende, polierbare Schicht reinen Eisens ab. Hierauf beruht die Verstählung der Kupferdruckplatten.

Von den Eisensalzen organischer Säuren verdient das Ferrisalz der Gallus-Gerbsäure besonderer Erwähnung. Versetzt man eine wäfsrige Auskochung der Eichengalläpfel oder eine wäfsrige Lösung der unter der Bezeichnung Tannin käuflichen Gallus-Gerbsäure mit einer frischen, verdünnten Eisenvitriollösung, so ist anfangs das Flüssigkeitsgemisch farblos, wird aber unter dem Einflufs des Luftsauerstoffs schon nach wenigen Minuten schwarz, weil sich das Ferrisalz der Gallus-Gerbsäure ausscheidet. Die Schwärzung erfolgt sofort, wenn jenem farblosen Flüssigkeitsgemisch Wasserstoffsuperoxyd zugefügt, oder wenn der Tanninlösung direkt eine Ferrisalzlösung beigemischt wird. Ein Zusatz von Zucker oder arabischem Gummi bewirkt, dafs das gallus-gerbsaure Ferrisalz im Wasser suspendiert bleibt. Eine solche Flüssigkeit ist die allbekannte E i s e n g a l l u s -

tinte. Neuerdings werden schwarze Tinten, wie auch die bunten, durch Lösen von Teerfarbstoffen in Wasser hergestellt.

Die **Cyanverbindungen.** Leitet man Stickstoff durch einen doppelt tubulierten Kolben, in welchem zwischen zwei Kohlestäben ein elektrischer Lichtbogen erzeugt wird (S. 167), so verbindet sich der Stickstoff mit dem sehr hoch erhitzten Kohlenstoff zu einem farblosen Gase, dessen Molekeln die Formel $(CN)_2$ haben. Dieses Gas heifst Cyan. Es brennt im reinen Zustand mit violetter Flamme und ist sehr giftig. Mit dem Kalium bildet es das weifse Salz KCN, das Cyankalium oder Kaliumcyanid, aus dessen Formel hervorgeht, dafs die Gruppe CN einwertig ist und sich den Halogenen anschliefst. Im kleinen kann man dieses Salz darstellen, wenn man zerschnittnes Kalium, etwa von dem doppelten Volumen einer Erbse, mit kurz geschnittner, weifser Wolle (in welcher die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff enthalten sind) mischt und das Gemenge im Reagensglas einige Zeit erhitzt. Unter schwacher Glüherscheinung treten hierbei die Elemente Kalium, Kohlenstoff und Stickstoff zu Kaliumcyanid zusammen, welches beim Auslaugen der verkohlten Masse mit Wasser in Lösung geht. Technisch wird es gewonnen, indem man über ein Gemisch von Pottasche und Kohle, welches in einer eisernen Retorte auf 900° erhitzt ist, Ammoniakgas leitet, das Reaktionsprodukt auslaugt und die Lauge eindampft. Das Kaliumcyanid krystallisiert sehr schwer, läfst sich aber leicht schmelzen und kommt daher häufig in Form von Stangen in den Handel. Die wäfsrige Lösung derselben reagiert stark alkalisch. Daher ist die Cyanwasserstoffsäure HCN, obwohl ihre Formel der des Chlorwasserstoffs HCl entspricht, eine schwache Säure. Schon auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer Kaliumcyanidlösung entweicht der bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Cyanwasserstoff, wie das Kohlendioxyd aus einem Karbonat. Doch hüte man sich wohl, von dem Gase, dessen Geruch dem der bittren Mandeln ähnlich ist, zuviel einzuatmen, da es äufserst giftig ist. Bei der Destillation eines Gemisches verdünnter Lösungen der Schwefelsäure und des Kaliumcyanids erhält man in der Vorlage eine wäfsrige Lösung des Cyanwasserstoffs, die man aus bald zu erörternden Gründen Blausäure nennt.

Auch das Kaliumcyanid ist ein starkes Gift. Da es nach Cyanwasserstoff, welcher in kleinen Mengen durch die Kohlensäure der Luft ausgetrieben wird, riecht, so ist es bereits am Geruch mit einiger Sicherheit zu erkennen. Trotz seiner Giftigkeit findet es in der Technik eine ausgedehnte Verwendung. Insbesondere gebraucht man es zur galvanischen Vergoldung und Versilberung (S. 268), sowie zur Gewinnung des Goldes aus dem Gold führenden Gestein.

Beim Kochen einer Kaliumcyanidlösung mit Schwefelblumen entsteht das Kaliumrhodanid KCNS, das in Wasser leicht lösliche Kaliumsalz der Rhodanwasserstoffsäure HCNS, welche sich aus der Kaliumrhodanidlösung auf Zusatz von Salzsäure in Gestalt weifser Blättchen ausscheidet. Fügt man zur Lösung dieses Salzes eine Ferrichloridlösung, so bemerkt man eine dunkelrote Färbung. Diese kommt dem nicht dissoziierten Ferrirhodanid $Fe(CNS)_3$ zu. Genügende Wassermengen führen die Dissoziation herbei und machen die Flüssigkeit farblos. Aber auf Zusatz von Salzsäure stellt sich wieder eine Rötung ein. Dieses Verhalten der Ferrisalze ist für dieselben sehr charakteristisch, und die Probe wird dadurch noch besonders empfindlich, dafs sich das nicht dissoziierte Ferrirhodanid in Äther leichter löst als in Wasser. Fast in jedem Trinkwasser kann man Eisen nachweisen, indem man dem Wasser nach dem Ansäuern Kaliumrhodanidlösung und Äther, dessen Volumen etwa ein Achtel des Wasservolumens beträgt, hinzufügt. Nach kräftigem Schütteln scheidet sich auf dem Wasser eine deutlich rot gefärbte Ätherschicht ab.

Kocht man eine Kaliumcyanidlösung mit Eisenpulver, oder setzt man zu einer Ferrosulfatlösung unter Umschütteln soviel Kaliumcyanidlösung, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, so krystallisieren bei genügender Konzentration aus der Flüssigkeit honiggelbe, quadratische Oktaeder aus, denen die Formel $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ zukommt. Ihre Lösung ergibt mit einer Platinchloridlösung den für Kaliumionen charakteristischen gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6. Aber Am-

moniumsulfid vermag jene Lösung nicht zu schwärzen, sie ist ferner nicht giftig, und Salzsäure treibt aus ihr keinen Cyanwasserstoff aus, sondern scheidet ein weifses Pulver ab, welches sich bei genügendem Wasserzusatz wieder löst. Daraus folgt, dafs in ihr weder Eisen noch Cyan als selbständige Ionen nebeneinander bestehen, vielmehr beide das vierwertige, komplexe Anion $[Fe(CN)_6]''''$, welches als Ferrocyan bezeichnet wird, bilden, und dafs jenes weifse Pulver die vierbasische Ferrocyanwasserstoffsäure sein mufs. Die Verbindung $K_4[Fe(CN)_6]+3H_2O$ ist demnach das Kaliumferrocyanid. Nach seiner früheren Gewinnungsmethode, welche im Auslaugen verkohlten Bluts in eisernen Schalen bestand, nennt man es auch gelbes Blutlaugensalz.

Die Ferrocyanide der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, aber die der Schwermetalle nicht. Von den letztren Salzen zeichnet sich das Kupriferrocyanid $Cu_2[Fe(CN)_6]$ durch seine charakteristische braune Farbe aus. Es fällt sofort nieder, wenn die Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und $[Fe(CN)_6]''''$ zusammenkommen. Selbst in äufserst verdünnten Kuprisalzlösungen ist die Reaktion bemerkbar, wenn auch nur an der braunen Färbung der Flüssigkeit. Das Kaliumferrocyanid ist daher das empfindlichste Reagens auf Kupriionen.

Nicht minder bedeutend ist es als Reagens auf Eisenionen. Mit Ferroionen bildet es das weifse Ferroferrocyanid, welches sich aber schon bei Anwesenheit geringer Sauerstoffmengen bläut. Die Ferriionen erzeugen in der Lösung des Kaliumferrocyanids sofort den tiefblauen Niederschlag von Ferriferrocyanid $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Selbst Spuren eines Ferrisalzes geben sich auf diese Weise zu erkennen. Von den 7 Eisenatomen, welche in der Molekel des Ferriferrocyanids enthalten sind, reagieren gegen Kalilauge nur 4 Atome, und zwar in der Weise, dafs sie in Ferrihydroxyd übergehen, während Kaliumatome an die Stelle dieser 4 Ferriatome treten und das Kaliumferrocyanid regenerieren:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12K^{\cdot}(OH)' = 3K_4^{\cdot\cdot\cdot\cdot}[Fe(CN)_6]'''' + 4Fe(OH)_3.$$

Ein Zusatz von Salzsäure macht die Wirkung der Kalilauge rückgängig und stellt den blauen Niederschlag wieder her. Alle diese Reaktionen dienen nicht blofs zur Charakterisierung der Ferriionen, sondern auch zur Ermittlung der Blausäure und ihrer Salze. Eine weifse, dem Zucker ähnliche, in Wasser lösliche Substanz, deren Lösung nach Zusatz einer Ferro- und einer Ferrisalzlösung und nach dem Ansäuern einen blauen Niederschlag ergibt, ist Cyankalium.

Das blaue Ferriferrocyanid findet unter dem Namen Berliner Blau als Malerfarbe Verwendung. Auch erzeugt man es in der Färberei auf der Faser der Baumwolle, Wolle oder Seide. Um Baumwolle blau zu färben, läfst man sie kurze Zeit in einer Ferrisulfatlösung liegen, zieht sie dann durch verdünnte Sodalösung und taucht sie in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumferrocyanid. Mittels einer solchen Lösung kann man auch die verblafste, mit Eisentinte geschriebene Schrift wieder erkennbar machen.

Man gewinnt heutzutage das Kaliumferrocyanid aus der Reinigungsmasse der Leuchtgasanstalten (s. diese). Dieselbe enthält das Cyan in Form von Ammoniumrhodanid und Berliner Blau. Nachdem ersteres ausgewaschen ist, behandelt man den Rückstand in der Hitze mit Ätzkalk, laugt das entstandene Calciumferrocyanid mit Wasser aus und führt es mittels der Pottasche in das Kaliumsalz über.

Das Anion $Fe(CN)_6$ kann auch dreiwertig auftreten und heifst dann Ferricyan. Das Kaliumferricyanid oder rote Blutlaugensalz $K_3[Fe(CN)_6]$ entsteht in Form von wasserfreien, dunkelroten, säulenförmigen Krystallen, wenn man die Lösung des gelben Blutlaugensalzes in der Wärme mit Chlor behandelt und der Krystallisation überläfst:

$$2K_4^{\cdot\cdot\cdot\cdot}[Fe(CN)_6]'''' + Cl_2 = 2K_3^{\cdot\cdot\cdot}[Fe(CN)_6]''' + 2K^{\cdot}Cl'.$$

Die braungrünen Anionen dieses Salzes zeigen andere Reaktionen als die gelben Ionen $[Fe(CN)_6]''''$. Sie geben mit Ferroionen den dunkelblauen Niederschlag von Ferroferricyanid oder Turnbulls Blau, während die Lösung des roten Blutlaugensalzes durch Ferriionen nur etwas dunkler gefärbt wird. Aus der Lösung des in letzterem Fall entstehenden Ferriferricyanids wird aber durch die reduzierende Wirkung der schwef-

ligen Säure das blaue Ferroferricyanid gefällt. Dasselbe geschieht auch durch den Einflufs des Lichts (s. Lichtpausverfahren).

IX. Gruppe der Edelmetalle.

§ 88.

Das Gold, Aurum, Au = 197,20.

Die Eigenschaften des Goldes. Das Gold ist das einzige Metall, welches im kompakten Zustand eine gelbe Farbe besitzt. Trotz seiner geringen Härte nimmt es beim Polieren einen prächtigen Glanz an, den es an der Luft stets bewahrt, selbst wenn diese feucht und schwefelwasserstoffhaltig ist. Ferner zeichnet es sich durch das hohe spezifische Gewicht 19,33 und durch seine Geschmeidigkeit aus, in welcher es von keinem Metall übertroffen wird; denn es läfst sich zu einer nur 0,00014 mm dicken Folie aushämmern und zu einem Draht von solcher Feinheit ausziehen, dafs 2000 m desselben nur 1 g wiegen. Bei 1075 ° schmilzt es zu einer grünlichen Masse, ohne sich an der Luft zu oxydieren.

Alle diese Eigenschaften, sowie sein hoher Preis machen das Gold zu dem wichtigsten Edelmetall, wenn es auch nicht in jeder Beziehung den andern Metallen überlegen ist, vielmehr in der Härte, der Festigkeit, der Elastizität und dem Klang sehr vielen nachsteht. Besonders auch in chemischer Beziehung tritt die Edelmetallnatur des Goldes deutlich hervor. Selbst die stärksten Säuren vermögen nicht, das Gold in Lösung zu bringen, weil seine Lösungstension minimal ist. Nur in Königswasser wird es gelöst, und zwar einerseits deshalb, weil es dem Einflufs des Chlors in gewissem Grade unterliegt, anderseits deshalb, weil fast alle Goldionen, welche an sich dreiwertig sind, in dem Mafse, wie sie entstehen, in die einwertigen komplexen Anionen $(AuCl_4)'$ übergeführt werden. Demnach enthält das Lösungsprodukt nach dem Abdampfen fast nur die Aurichlorwasserstoffsäure $HAuCl_4$, eine in gelben Nadeln mit 4 Molekeln Wasser krystallisierende, in Wasser leicht lösliche Säure. Ihr Natriumsalz $NaAuCl_4$ krystallisiert mit 2 Molekeln Wasser und ist unter dem Namen Goldsalz bekannt. Die Aurichlorwasserstoffsäure geht bei mäfsigem Erwärmen in Goldtrichlorid $AuCl_3$ über. In der wäfsrigen Lösung desselben sind aufser wenigen Chlorionen Cl' und Auriionen $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ vor allem die Ionen der Säure $H_2^{\cdot\cdot}(AuOCl_3)''$. Die konzentrierte Lösung dieser Säure sowie auch die der Aurichlorwasserstoffsäure ergeben mit Kali- oder Natronlauge in Form eines braunen Niederschlags die Auribase $Au(OH)_3$. Aber diese hat vorwiegend sauren Charakter, da sie sich im Überschufs der Alkalibasen zu Auraten, nämlich $KAuO_2$ bezw. $NaAuO_2$, löst, in denen das Goldatom wiederum im Anion steckt:

$$H^{\cdot}(AuCl_4)' + 4K^{\cdot}(OH)' = 4K^{\cdot}Cl' + H_2O + Au(OH)_3,$$
$$Au(OH)_3 + K^{\cdot}(OH)' = K^{\cdot}(AuO_2)' + 2H_2O.$$

So gering nun die chemische Aktivität des Goldes ist, so leicht ist es, aus jenen Verbindungen durch Reduktionsmittel das Gold wieder frei zu machen.

uf der Haut scheiden seine Lösungen das Metall in Form violetter, festhaften-
er Schichten ab, und eine solche Schicht erzeugt auch der Photograph auf
en Silberbildern beim Tonen derselben. Aus der Lösung der Aurichlorwasser-
toffsäure wird durch Eisenvitriol schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch
xalsäure beim Erwärmen das Gold als Pulver von charakteristischer brauner
arbe gefällt:

$$H^{\cdot}(AuCl_4)' + 3\,Fe^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = Fe_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}(SO_4'')_3 + Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3''' + H^{\cdot}Cl' + Au,$$
$$2\,H^{\cdot}(AuCl_4)' + 3\,H_2^{\cdot\cdot}(C_2O_4)'' = 6\,CO_2 + 8\,H^{\cdot}Cl' + 2\,Au.$$

ringt man in einen vierkantigen, auf der Hinterseite beleuchteten Glastrog
einer stark verdünnten, mit Soda versetzten Lösung der Aurichlorwasser-
offsäure einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, so nimmt die Flüssigkeit an-
ngs eine blaue Färbung an, scheidet aber bald darauf braunes Goldpulver aus:

$$2\,H^{\cdot}(AuCl_4)' + 5\,Na_2^{\cdot\cdot}(CO_3)'' = 2\,Na^{\cdot}(AuO_2)' + 8\,Na^{\cdot}Cl' + H_2O + 5\,CO_2,$$
$$2\,Na^{\cdot}(AuO_2)' + 3\,H_2O_2 = 2\,Na^{\cdot}(OH)' + 2\,H_2O + 3\,O_2 + 2\,Au.$$

edient man sich bei diesem Versuch einer Stannochloridlösung statt des
asserstoffsuperoxyds, so ist die Färbung der Flüssigkeit intensiv rot. Erst
ch einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, tritt eine purpurrote Fällung,
assiusscher Purpur genannt, ein, eine Substanz, die sich in Glasflüssen
it roter Farbe löst und daher in erheblichen Mengen in der Porzellanmalerei
d zur Herstellung des Goldrubinglases gebraucht wird:

$$4\,Na^{\cdot}(AuO_2)' + 6\,Sn^{\cdot\cdot}Cl_2'' + H_2O = 3\,Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}Cl_4'''' + 2\,Na_2^{\cdot\cdot}(SnO_3)'' + H_2SnO_3 + 4\,Au.$$

ie Goldfällung hat die Form eines glänzenden Spiegels, wenn 5,6 ccm einer
ösung der Aurichlorwasserstoffsäure (1,5 : 120) nach Beimischung von 1,4 ccm
atronlauge vom spezifischen Gewicht 1,6 durch eine Acetaldehyd enthaltende
lüssigkeit unter gelindem Erwärmen reduziert wird (Goldspiegel):

$$Na^{\cdot}(AuO_2)' + 3\,CH_3CHO = 2\,Na^{\cdot}(CH_3COO)' + H^{\cdot}(CH_3COO)' + H_2O + 2\,Au.$$

ur Verzierung der Gläser und Porzellangegenstände kann man auch eine mittels
ganischer Stoffe hergestellte Goldlösung auftragen, die nach dem Einbrennen das
loſse Gold in glänzender, polierbarer Schicht zurückläſst.

Zur galvanischen Vergoldung bedient man sich, wie zur galvanischen
ersilberung (S. 268) der komplexen Cyansalze. Einen geeigneten Elektro-
ten erhält man, indem man 4 Gewt. Aurichlorwasserstoffsäure mit 400 Gewt.
asser kocht, in welchem zuvor 40 Gewt. Kaliumcyanid gelöst sind:

$$H^{\cdot}(AuCl_4)' + 5\,K^{\cdot}(CN)' = K^{\cdot}[Au(CN)_4]' + HCN + 4\,K^{\cdot}Cl'.$$

dieser farblosen Lösung des Kaliumsalzes der Auricyanwasserstoffsäure ist
s Gold durch die obigen Reduktionsmittel nicht fällbar. Auch das me-
llische Gold selbst, namentlich in fein verteiltem Zustand, unterliegt dem
influſs des Kaliumcyanids unter der Mitwirkung der Luft nach der
leichung:

$$2\,Au + 8\,K^{\cdot}(CN)' + 2\,O_2 + 4\,H_2O = 2\,K^{\cdot}[Au(CN)_4]' + 6\,K^{\cdot}(OH)' + H_2O_2.$$

In einigen Verbindungen, welche Auroverbindungen heiſsen, ist das Gold-
m einwertig. Jedoch sind dieselben von geringerer Bedeutung.

Vorkommen und Gewinnung. Gemäfs seiner Edelmetallnatur kommt Gold fast ausschliefslich gediegen vor, und zwar entweder an primä Lagerstätte als Berggold in dem Quarzgestein der Gebirge, in welc es meistens so fein verteilt ist, dafs man es mit blofsem Auge nicht beme kann, oder an sekundärer Lagerstätte als Waschgold. In letztrer findet es sich im Sand der Flüsse oder ehemaligen Flufsläufe, also in einer lo Erde, in der die Goldflitterchen oft zu Körnern, zuweilen bis Walnufsg zusammengeschweifst wurden. In fast allen quarzreichen Gebirgen der sind mehr oder weniger grofse Goldschätze geborgen, die nach und nach Flüsse, zum Teil bis ins Meer, abgeführt werden. Aber der Abbau lohnt nu wo sich das Gold reichlicher zusammengedrängt hat. So gewann man in fr Zeiten, als bei uns die Arbeitslöhne noch weit hinter den heutigen standen, das Gold aus den Flüssen des Thüringer Waldes, des Schwarz und der Alpen. Namentlich wurde das Rheinbett der Oberrheinische ebene auf Gold ausgebeutet, indem man durch Schlämmen den Sand g teils fortspülte, die an Gold reicheren Rückstände mit Quecksilber, mit w sich das Gold leicht legiert, extrahierte und aus dem Amalgam das Que abdestillierte. — In grofsem Mafse wird das Waschgold in den Gebiet vom Altai kommenden Ströme des Ob und des Jenissei, sowie auch Andenflüssen Süd-Amerikas gewonnen. Das meiste Waschgold liefe gegenwärtig Alaska, wo im Jahre 1897 der Goldreichtum im Gebi Klondyke-River bekannt wurde.

Von den das Berggold gewinnenden Ländern Europas sind noch immer und Siebenbürgen zu nennen, welche in den Karpaten abbauwürdige Go besitzen. Grofses Aufsehen erregte im Jahre 1848 die Entdeckung de reichtums der Gebirge Kaliforniens, wo bis in die Jetztzeit ein namhafter, früher freilich zurückgegangener Betrag von Gold gewonnen wird. Die wärtig das meiste Berggold produzierenden Länder sind Australie Transvaal.

In Transvaal kommt das Gold in einem Quarzkonglomerat vor, fein verteilt, sei es dem Erzadern bildenden Pyrit mechanisch beigemengt goldführende Gestein bildet ein 25 bis 100 cm mächtiges Flöz. Dassel in der Umgebung von Johannesburg in 250 Schächten, welche ein bis zu 1700 m erreichen, abgebaut. Das Gold, dessen Menge pro t 18 g (im Rheinsand nur 0,6 g) beträgt, wird nach verschiedenen, de nach durchzuführenden Verfahren gewonnen, welche mit mehr oder grofsen Abänderungen auch anderwärts in Gebrauch sind. Das im Po fein zerkleinerte Gestein wird zunächst in Form eines Schlamms üb 2 m breite und 3 m lange, schräg liegende, amalgamierte Kupferplatte Auf dieser bleiben 50 % des Goldes, nämlich die gröberen Körner, als gam zurück. Letztres wird abgeschabt und in einer Retorte durch Dest in Rohgold und Quecksilber geschieden. Aus dem von der Kupferpla fliefsenden Gesteinsschlamm werden auf Schütteltischen die Pyritmass geschlämmt. Diese werden geröstet, und das angefeuchtete Röstgut geteerten Holztrögen längere Zeit der Wirkung gereinigten Chlors aus welches fast nur das Gold angreift. Man laugt das Goldtrichlorid mit

aus und reduziert die Lösung durch Eisenvitriol oder Schwefeldioxyd. Der die Schütteltische verlassende Schlamm gelangt endlich in grofse, etwa 400 t fassende Holztröge. Hier wird der feine Goldstaub, welcher der Amalgamation entging, durch 0,1 bis 0,5 prozentige, mit Luft gesättigte Kaliumcyanidlösungen langsam ausgelaugt. Das Gold der Laugen fällt man entweder durch Zinkdrehspäne oder schlägt es auf dünne Bleiblechkathoden galvanisch nieder, von denen es durch Abtreiben des Bleis geschieden wird. — In Transvaal waren im Jahre 1898 mit der Goldgewinnung 170 000 Arbeiter (darunter 10 % Europäer) beschäftigt.

Dafs kleine Mengen Gold neben Silber in den sulfidischen Blei- und Kupfererzen vorhanden sind und sich, nachdem sie die Reihe der hüttenmännischen Prozesse durchgemacht haben, im Silber ansammeln, aus welchem sie in den Goldscheideanstalten abgeschieden werden, ist bereits S. 262 und S. 290 erörtert.

Das Rohgold, wie es sich nach jenen Methoden ergibt, wird zu Feingold raffiniert. Man behandelt ersteres mit Königswasser, wobei das Silber und ein Teil des Platins zurückbleiben, fällt das Gold mit Eisenvitriol als Pulver aus und schmelzt dieses zu einem Regulus zusammen, welchen man in Barrenform giefst.

Produktion des Goldes. Obwohl das Gold seit den ältesten Zeiten gewonnen wird, so war es doch erst der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts vorbehalten, Gold in solchen Mengen zu produzieren, dafs sich sein Gebrauch verallgemeinern liefs. Der Preis aber wurde auf der Höhe von 2790 M. pro kg erhalten. In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts belief sich die gesamte Jahresproduktion im Durchschnitt auf nur 23 t, dagegen im Jahre 1899 auf das Zwanzigfache, nämlich 472,6 t im Werte von 1319 Mill. M. Diese Goldmenge würde eine Pyramide von 11,8 m Höhe und der quadratischen Bodenfläche von $(2,5)^2$ qm bilden. Die Weltproduktion vom Jahre 1897 betrug 363 t. An derselben nahmen folgende Länder teil:

1.	die Union und Britisch Kolumbien	103,6 t	28,5 %
2.	Transvaal	84,4 „	23,2 „
3.	Australien	76,6 „	21,1 „
4.	Rufsland	39,0 „	10,8 „
5.	Asien	23,6 „	6,5 „
6.	Süd-Amerika	18,9 „	5,2 „
7.	Östreich-Ungarn	2,8 „	0,77 „
8.	Deutsches Reich	2,5 „	0,69 „

In der graphischen Darstellung der Fig. 256 sind die Werte der in den letzten zehn Jahren produzierten Mengen der einzelnen Metalle zusammengestellt. Man sieht, dafs der Wert des Goldes im Jahre 1895 nur wenig mehr als die Hälfte des Wertes des Roheisens betrug.

Anwendung des Goldes. Reines Gold wird nur zu Vergoldungszwecken (Blattgold, galvanische Vergoldung), ferner in der Photographie sowie in der

Glas- und Porzellanmalerei verwendet. Zum Prägen der Goldmünzen, allgemeine Einführung (Goldwährung S. 271) seit der gesteigerten produktion ermöglicht dient im Deutschen Re Legierung von 90 % G 10 % Kupfer. Letztres dem Gold die genügend ohne dessen Farbe und beeinträchtigen. Für sachen verarbeitet ma rungen des Goldes mit S Kupfer und bezeichnet gehalt derselben, statt n sendsteln, noch immer raten, von denen 24 Gold kommen. Das a Drittel Gold und zwei Silber bestehende 8-karä ist hellgelb, das aus Teilen Gold und Kupfer 12-karätige Gold ist hoc die 18-karätige Legier 0,746 Teilen Gold, 0,1 Kupfer und 0,114 Teil ist grünlich.

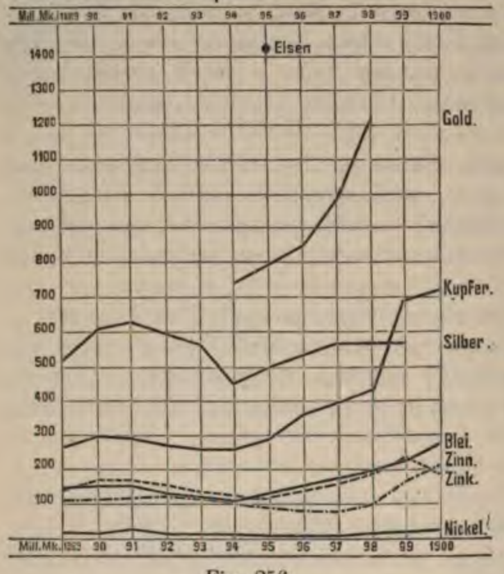


Fig. 256.

Ein Gegenstand erweist sich als goldhaltig, wenn der auf einem stein erzeugte, glänzende Metallstrich beim Betupfen mit Salpetersä spezifischen Gewicht 1,36 nicht oder nur zum Teil verschwindet, o eine Probe desselben nach dem Lösen in Königswasser mit Eisenvitr eine braune Fällung ergibt. Ist der Gegenstand nur vergoldet, so b Tropfen einer Höllensteinlösung nach einigen Minuten einen grau ausgeschiedenen Silbers hervor, und zwar um so schneller, je schw Vergoldung ist.

§ 89.

Das Platin, Platina, Pt = 194,8.

Eigenschaften und Anwendung des Platins. Um die Mitte des hunderts entdeckte man im Sande südamerikanischer Flüsse Körn weißen, glänzenden Edelmetalls. Man bezeichnete dasselbe als Plati (span.) Silber). Es besitzt eine Reihe charakteristischer Eigenschaften, a deren es sich für verschiedene Zwecke fast unentbehrlich gemacht ha

Das grauweiße, glänzende Platin hat das hohe spezifische Gewic Es ist nächst dem Gold und dem Silber das geschmeidigste Metall sich daher unter dem Hammer, sowie im Walz- und Ziehwerk leicht b Die Bleche und Drähte aus Platin sind so hart und fest wie Schmi

it diesem stimmt das Platin auch darin überein, dafs es die Elektrizität
icht sehr gut leitet (Sprengen der Minen auf elektrischem Wege), dafs es
rner schweifsbar und strengflüssig ist. Sein Schmelzpunkt liegt bei 1780°.
 einem Knallgasgebläseofen, wie er S. 41 dargestellt ist, kann es geschmolzen
erden. In seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse kommt es
m Golde sehr nahe. An der Luft ist es beständig, selbst in den höchsten
mperaturen. Das einzige Mittel, Platin in Lösung zu bringen, ist Königswasser.
Schalen und Tiegel sowie Bleche und Drähte aus Platin sind viel ge-
uchte Werkzeuge im Laboratorium des analytischen Chemikers. Nur hat
darauf zu achten, dafs das Platin, wenn es bei hoher Temperatur mit
wefel, Phosphor, Kohlenstoff und Silicium zusammenkommt, brüchig wird,
 dafs es sich in der Hitze mit fremden Metallen leicht zu Legierungen von
ingerem Schmelzpunkt legiert (gegen Quecksilber ist es unempfindlich). In
chemischen Grofsindustrie dienen Platinapparate zur Konzentration der
wefelsäure. Die gröfsten Mengen Platin nimmt aber die Elektrotechnik in
spruch. Kein Stoff ist nämlich als Elektrodenmaterial so geeignet wie
Platin. Ferner stellt man mittels der Platinbleche die sichersten Kontakte
elektrischen Apparaten her. Um endlich die Glühfäden in den evakuierten
sbirnen der elektrischen Glühlampen anbringen zu können, ist Platindraht
rderlich, denn nur dieser läfst sich in Glas einschmelzen.

Platinverbindungen. In seinen Verbindungen tritt das Platinatom vier-
r zweiwertig auf, doch erscheint es in den Lösungen immer nur in komplexen
ionen. Beim Eindampfen der Lösung des Platins in Königswasser bleibt
rotbraune, zerfliefsliche, in Wasser leicht lösliche, zweibasische Platini-
lorwasserstoffsäure $H_2PtCl_6 + 6H_2O$ zurück. Das gelbe Kalium-
 gelbe Ammoniumplatinichlorid K_2PtCl_6 bezw. $(NH_4)_2PtCl_6$, von
en letztres auch Platinsalmiak heifst, sind in Wasser schwer löslich
 in Alkohol unlöslich. Sie fallen daher als Niederschläge aus, wenn kon-
trierte Lösungen der Kalium- und Ammoniumsalze mit der braunen Lösung
Platinichlorwasserstoffsäure versetzt werden (Reaktion auf $K^{\cdot}$ und $(NH_4)^{\cdot}$).
Platinsalmiak hinterläfst beim Glühen das Platin in fein verteiltem Zustand
ein hellgraues, Platinschwamm genanntes Pulver:

$$(NH_4)_2PtCl_6 = 2NH_4Cl + 2Cl_2 + Pt.$$

Das Kaliumplatinichlorid löst sich unter Abgabe zweier Chloratome in
ser Kaliumoxalatlösung auf:

$$K_2PtCl_6 + K_2^{\cdot\cdot}(C_2O_4)'' = 2K^{\cdot}Cl' + 2CO_2 + K_2^{\cdot\cdot}(PtCl_4)''.$$

s dieser Lösung krystallisieren die rubinroten, in Wasser löslichen Prismen
Kaliumplatinochlorids K_2PtCl_4. Ihre Lösung ergibt auf Zusatz
er Eisenvitriollösung eine schwarze Fällung von Platin und findet daher
Herstellung der Platinbilder Verwendung:

$$_2^{\cdot\cdot}(PtCl_4)'' + 6Fe^{\cdot\cdot}(SO_4)'' = 2Fe_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}(SO_4'')_3 + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3''' + 6K^{\cdot}Cl' + 3Pt.$$

dieser Fällung, die man Platinmohr nennt, zeigt sich das Platin am
sten verteilt.

Das Platin hat, besonders in der Form des Platinschwamms und Platin-

mohrs, in hohem Grade die Fähigkeit, katalytisch zu wirken, nam den von ihm absorbierten Sauerstoff an andre Gase zu übertragen. Häng wie die Fig. 256 zeigt, einen Platintiegel über einem Bunsenbrenner a wärmt ihn kurze Zeit und läfst, nachdem die Flamme des Brenners ausg ist, das Gemisch von Leuchtgas und Luft aus dem Brennner gegen den aufsteigen, so kommt letztrer zur Weifsglut, ohne dafs sich das Le gas, welches nur in der Umgebung des Tiegels oxydiert entzündet. Hierauf beruht die Konstruktion der Platin-Räucherla nämlich gewöhnlicher Spirituslampen, deren Do von einem durchlöcherten Hohlzylinder aus dünnem blech umgeben ist, vermittels dessen der Spiritus t verbrannt wird, und hierdurch die dem letzter mischten Räucherstoffe (Formaldehyd, wohlri Essenzen etc.) in Dampfform der Luft des Z mitgeteilt werden. — Noch stärkere Katalysat das feste Platin sind der Platinschwamm und der mohr, welche, auch ohne vorher erwär werden, die Verbrennung brennbarer Gase ei Dafs der erstere zur Zündung des Wasserst Döbereinerschen Feuerzeugs, der letz den Gasselbstzündern zur Zündung der gasflammen verwendet wird, ist bereits S. 41 und örtert. Auch wird der Platinschwamm, zuweilen Form des platinierten Asbests, vielfach als Kat in der chemischen Industrie benutzt, wenn es si bei der Gewinnung des Schwefeltrioxyds (S. 127) handelt, Gase oder Dämpfe zu oxydieren.



Fig. 257.
Oxydation des Leuchtgases durch einen Platintiegel.

Das Platin vermag auch Wasserstoff zu ads und diesen gleichsam in eine feste Form überz in der er wie ein Metall wirkt (S. 51 u. Gasket daher die Edelmetalle aus ihren Lösungen fä noch höherem Mafse kommt diese Fähigkeit der stoffadsorption dem mit dem Platin verwandten dium zu. Elektrolysiert man verdünnte Schwe zwischen einer Platinanode und einer Palladiumb so nimmt letztere das 800fache Volumen Wa auf, und dieser verbrennt mit schwach leu Flamme, wenn man das abgetrocknete Palladiumblech der Flamme eines brenners nähert.

Beim Überleiten des Chlors über Platinschwamm, welcher auf 2 hitzt ist, entsteht das braungrüne, in Wasser unlösliche Platinochlori Löst man dieses in erwärmter Kaliumcyanidlösung, so scheiden sich b kalten farblose Nadeln des Kaliumplatinocyanids $K_2Pt(CN)_4$ a farblose, konzentrierte Lösung desselben bildet beim Vermischen äquivalenten Menge einer Baryumchloridlösung in der Kälte das krysta prächtig grüne Pulver des Baryumplatinocyanids $BaPt(CN)_4$,

sehr schön die Erscheinung der Fluorescenz zeigt, indem es die dunklen ultravioletten Strahlen, sowie die ebenfalls unsichtbaren Röntgen- und Becquerelstrahlen in sichtbares Licht verwandelt (Schirme für die durch Röntgenstrahlen bewirkten Schattenbilder).

Vorkommen und Gewinnung des Platins. Etwa 90 % alles Platins werden gegenwärtig aus dem sogenannten „Platinerz" gewonnen, welches sich in Form weißer Metallkörner an sekundärer Lagerstätte besonders im russischen Gouvernement Perm findet und hier zunächst durch Schlämmen vom Sand befreit wird. Das Platinerz besteht aus 70 bis 80 % Platin. Letztres ist mit Gold, sowie mit den dem Platin in vieler Beziehung ähnlichen Metallen Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium legiert. Die Darstellung des Platins aus dem Platinerz beruht auf komplizierten chemischen Prozessen. Man erhält schließlich eine ziemlich reine Lösung von Platinichlorwasserstoffsäure, aus welcher Platinsalmiak gefällt wird. Der nach dem Glühen desselben entstehende Platinschwamm wird endlich zu einem Platinregulus eingeschmolzen.

Da in regenreichen Jahren die Platinerzwäschereien des Uralgebiets eine größere Ausbeute ergeben, so ist die Produktion wie auch der Preis des Platins großen Schwankungen unterworfen. Erstere belief sich im Jahre 1900 auf 4500 kg, und der Preis, welcher im Jahre 1893 pro kg 1800 M. und im Jahre 1895 nur 700 M. betrug, hat jetzt nahezu den des Goldes erreicht.

§ 90.

Das periodische System der Elemente.

Sowie jede Spezies der Pflanzen und Tiere ihren eigenartigen Charakter hat, aber dennoch zwischen einer größeren Zahl von Spezies Ähnlichkeiten bestehen, welche deren Zusammenfassung zu Familien rechtfertigen, so ist dies auch mit den chemischen Elementen der Fall. Als solche Familien erweisen sich z. B. folgende, untereinander stehende Elemente:

Fl = 19,00		O = 16,00		Li = 7,03		Mg = 24,36	
	16,45		16,06		16,02		15,64
Cl = 35,45		S = 32,06		Na = 23,05		Ca = 40,00	
	44,51		47,04		16,10		47,60
Br = 79,96		Se = 79,10		K = 39,15		Sr = 87,60	
	46,89		47,90		46,25		49,80
J = 126,85		Te = 127,00		Rb = 85,40		Ba = 137,40	
					47,60		
				Cs = 133.00			

Beim Vergleich der Glieder jeder dieser vier Vertikalreihen zeigt sich, daß ihre Ähnlichkeit wesentlich in der übereinstimmenden Valenz, also auch im entsprechenden Bau der Molekeln ihrer Verbindungen, und in dem Vermögen, Säuren bezw. Basen zu bilden, besteht, und daß ferner unter den Atomgewichten eine merkwürdige Beziehung zu erkennen ist, insofern die Differenzen derselben die nahezu konstanten Zahlen 16 bezw. 48 ergeben. Daher muß man einen Zusammenhang des Wesens eines Elements mit seinem Atomgewicht annehmen.

Der russische Chemiker **Mendelejeff** und der deutsche **Lothar Mey** haben unabhängig von einander im Jahre 1869 **sämtliche** Elemente auf Gru der Atomgewichte in ein System geordnet, welches (mit einigen Abänderung in der Tabelle XXI. dargestellt ist.

Tabelle XXI.

Das periodische System. H = 1,008.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
I.	He 4,0	Li 7,03	Be 9.1	B 11,0	C 12,0	N 14,04	O 16	Fl 19,0	
II.	Ne 19,86	Na 23,05	Mg 24,36	Al 27,1	Si 28,4	P 31,0	S 32,06	Cl 35.45	
III.	Ar 39,0	K 39,15	Ca 40,0	Sc 44,1	Ti 48,1	V 51,2	Cr 52,1	Mn 55,0	Fe N 56,0 58
IV.		Cu 63,6	Zn 65,4	Ga 69,9	Ge 72,3	As 75,0	Se 79.10	Br 79,96	
V.	Kr 81,0	Rb 85,4	Sr 87,6	Y 89,0	Zr 90,7	Nb 94,2	Mo 96,0	—	Ru R 101,7 10
VI.		Ag 107,93	Cd 112,4	In 113,6	Sn 118,5	Sb 120,0	Te 127,0	J 125,86	
VII.	X 127	Cs 133,0	Ba 137,4	La 138,0	Ce 140,0	—	—	—	—
VIII.		—	—	—	—	—	—	—	
IX.		—	—	Yb 173,0	—	Ta 183,0	W 184,0	—	Os J 191,01
X.		Au 197,2	Hg 200,3	Tl 204,1	Pb 206,9	Bi 208,5	—	—	
XI.		—	—	—	Th 232,5	—	U 239,5	—	—

In der **Horizontalreihe** I sind unter Weglassung des Wasse die ersten acht Elemente vom Helium bis zum Fluor nach zunehmenden A gewichten geordnet. Sieht man vom Helium ab, so nimmt in den Chlor-Wasserstoffverbindungen die Valenz der Atome vom Lithium bis zum K stoff zu und bis zum Fluor wieder ab. Aber in den an Sauerstoff rei Verbindungen steigt die Valenz stetig an (nur die Sauerstoffatome treten zweiwertig, und die Fluoratome stets einwertig auf), und während die (des Lithiums und Berylliums Basen bilden, erzeugen die Oxyde der nä Elemente Säuren.

Dem Atomgewicht nach kommt auf das Fluor das Neon. Man scl es unter das Helium, mit welchem es in die Familie der Edelgase gehört lasse in der Horizontalreihe II die nächsten sieben Elemente folgen. Hi zeigt sich nicht allein, dafs **dieselben Regelmäfsigkeiten** wie ii

Horizontalreihe I wiederkehren und sogar in noch vollkommenerem Grade ausgebildet sind, weil die Atome des Schwefels und Chlors in ihren höchsten Oxyden sechs- bezw. siebenwertig sind, sondern man macht noch die überraschende Beobachtung, dafs je zwei der untereinander stehenden Glieder beider Horizontalreihen sich sehr ähnlich sind.

Auf das Chlor folgt dem Atomgewicht nach das Argon. Man beginne mit ihm die Horizontalreihe III und schliefse die Elemente vom Kalium bis zum Mangan an. Auch hier bemerkt man, dafs die Valenz sich entsprechend verhält wie in den vorigen Horizontalreihen, und dafs der basische Charakter nach und nach abnimmt, und der Säurecharakter zunimmt. Aber in mancher Beziehung, namentlich im elementaren Zustand, weichen die Elemente der Horizontalreihe III von denen der vorigen Reihen ab, und daher sind ihre Symbole in der Tabelle etwas nach links verschoben. Ferner kommt hinzu, dafs hinter dem Mangan die drei Elemente mit fast gleichem Atomgewicht: Eisen, Kobalt und Nickel, denen analoge Elemente noch nicht vorangehen, stehen. Nun erst folgen in der Horizontalreihe IV die Elemente vom Kupfer bis zum Brom, welche denen der Horizontalreihe II mehr entsprechen.

Nach dem Brom kommt wieder ein Edelgas, das Krypton. An dasselbe schliefsen sich sechzehn Elemente an, welche ebenso wie in den Horizontalreihen III und IV in zwei Horizontalreihen, nämlich V und VI, geordnet werden müssen.

In den Horizontalreihen VII bis XI folgen die noch übrigen Elemente. Will man aber, wie es in der bisherigen Anordnung geschah, diesen Elementen solche Plätze anweisen, dafs sie unter den ihnen ähnlichen Elementen stehen, so bleiben viele Plätze leer. Zur Zeit, als das System der Elemente aufgestellt wurde, war die Zahl der Lücken noch gröfser. Inzwischen sind mehrere Elemente entdeckt, für welche Mendelejeff die Eigenschaften bereits vorausgesagt hatte. Demnach ist zu hoffen, dafs auch die andern leeren Plätze dereinst besetzt werden.

Am deutlichsten kommen die Regelmäfsigkeiten im System der Elemente zum Ausdruck, wenn man sämtliche Elemente nach ihren Atomgewichten auf einer Abszissenachse einzeichnet, die Werte für die einzelnen physikalischen und chemischen Eigenschaften (spezifisches Gewicht im festen Zustand, Schmelzpunkt, Dehnbarkeit, Löslichkeit gewisser Salze, saurer bezw. basischer Charakter etc.) auf den betreffenden Ordinaten vermerkt und dann die nebeneinander stehenden Ordinatenpunkte verbindet. Es ergeben sich hierdurch für jede Eigenschaft Kurven, in denen die ähnlichen Elemente stets eine ähnliche Lage haben, weil in bestimmten Zwischenräumen immer die entsprechenden Elemente wiederkehren. Jede Eigenschaft der nach den Atomgewichten geordneten Elemente ist also durch eine Anzahl ähnlich aussehender Kurven ausdrückbar, welche durch Wendepunkte voneinander getrennt sind; sie ist mithin eine periodische Funktion des Atomgewichts. Man unterscheidet die beiden kleinen Perioden der Horizontalreihen I bezw. II von den drei grofsen Perioden, die auf den Horizontalreihen III und IV, bezw. V und VI, bezw. VII bis XI verzeichnet sind. Wahrscheinlich wird

die letzte grofse Periode in mehrere zerlegt werden müssen, wenn erst jene Lücken ausgefüllt sind.

Das System, wie es vorliegt, ist zwar wegen der Unvollkommenheit unserer Kenntnisse der einzelnen Elemente noch mangelhaft. Aber es gewährt doch einen Überblick über das Verhalten der Elemente und unterstützt daher das Gedächtnis. Dafs die chemischen Elemente nicht regellos nebeneinander stehen, zeigen namentlich auch die Vertikalgruppen 1 bis 9. In den Vertikalgruppen 2 bis 8 sind je zwei Parallelreihen, eine linke uud eine rechte, zu unterscheiden, deren einzelne Glieder sich zu je einer Familie enger aneinanderschliefsen. In der Regel sind die Anfangsglieder solcher Familien Nichtmetalle, und je höher das Atomgewicht eines Glieds ist, um so mehr nimmt es den metallischen Charakter an. Ein wesentlicher Unterschied der beiden Familien einer Vertikalgruppe besteht darin, dafs die Elemente der links stehenden Familien sich aus ihren Verbindungen schwieriger reduzieren lassen als die der rechts stehenden.

Wenn nun das Wesen eines chemischen Elements durch sein Atomgewicht bedingt ist, und ein gesetzmäfsiger, aber noch nicht genügend bekannter Zusammenhang unter den Elementen besteht, so ist die Vermutung nicht von der Hand zu weisen, dafs die Atome der Stoffe, welche bisher Elemente genannt werden, aus einer verschiedenen Anzahl mehr oder weniger fest aneinander geketteter kleinster Teilchen eines allen Elementen gemeinsamen Urstoffs zusammengesetzt sind. Doch ist die Synthese eines Elements bisher noch nicht gelungen.

Anhang.

§ 91.

Das Beleuchtungswesen.

Geschichte. Das primitivste Beleuchtungsmittel, dessen sich die Menschheit im Altertum bediente, um sich im Dunkeln zurecht zu finden, war ein Stab aus harzreichem Koniferenholz (Kienholz), den man schräg in die Wand steckte und entzündete. Die Kienspanlampe zu Homers Zeiten bestand in einem Metallkorb mit durchbrochener Wandung. Man fügte ihr Kienspäne zu in dem Mafse, als sie verbrannten. Noch im 18. Jahrhundert erzeugte man auf diese Weise die Leuchtfeuer, um an den Meeresküsten den Schiffern den Weg zu zeigen.

Im 3. Jahrhundert v. Chr. kamen die Öllampen auf, schalenartige Ölbehälter mit einem schnabelartigen Ansatz, in welchem der aus Werg gefertigte Docht ruhte. Sie waren in der klassischen Zeit der Griechen und Römer das allgemeinste Beleuchtungsmittel. Während man an ihrer Konstruktion Verbesserungen noch nicht anzubringen wufste, wendete man seinen ganzen Fleifs der künstlerischen Ausstattung der Gefäfse zu, die man in eleganten, schön verzierten Formen aus Terracotta, Bronze oder sogar Gold anfertigte. Erst seit 300 n. Chr. stellte man Kerzen her, indem man um einen Docht aus Binsen- oder Papyrusmark Wachs oder Talg gofs.

Auf diese dürftigen Beleuchtungsmittel war man bis zum Ende des 18. Jahrhunderts beschränkt. Die Vornehmen gebrauchten Wachskerzen, im bürgerlichen Haushalt bediente man sich der Öllampen oder der selbst gefertigten Talgkerzen, und der Bauer begnügte sich mit der Flamme des Kienspans. Immerhin haben sich diese Methoden der Beleuchtung bis heute erhalten. Eine Öllampe leuchtet noch jetzt dem Bergmann, der in der Tiefe der Erde den Erzadern nachspürt; eine Öllampe im kleinen ist auch das Nürnberger Nachtlämpchen, welches in der Krankenstube genügendes Licht verbreitet, und die Kerzen sind namentlich dann am Platze, wenn es gilt, schnell Licht zu erzeugen.

Wesentliche Verbesserungen zeigten die Öllampen erst in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Durch die Erfindung des hohlen, verstellbaren Baumwolldochts (Argand) und des Glaszylinders (Quinquet), sowie durch die Benutzung eines Lampenschirms war für ein helleres, nicht rufsendes, regulierbares Licht gesorgt. Schliefslich konnte seit der Einführung des Petroleums um das Jahr 1860 und infolge der Konstruktionsänderungen der Lampen allen Anforderungen genügt werden, welche man jetzt an eine Tischbeleuchtung stellt.

Aber zur Beleuchtung gröfserer Räume und besonders der Strafsen in Städten, deren Einwohnerzahl rapide wuchs, reichte das Petroleumlicht nicht aus. Hier hat sich ein andres Beleuchtungsmittel bewährt, ein Licht ohne Docht, welches das bei der Verkokung der Steinkohlen sich bildende Leuchtgas liefert, dessen Bedeutung

Murdoch zuerst erkannte und zwar an derselben Stätte (Birmingham) und zur selben Zeit (1792), wo sein Freund Watt die Verwendbarkeit des Dampfs feststellte.

In den letzten zwanzig Jahren hat auf dem Gebiete des Beleuchtungswesens die Zahl erfolgreicher Erfindungen aufserordentlich zugenommen, wie die Fülle von Licht beweist, welche dem Beschauer entgegenstrahlt, wenn er die Strafsen der Grofsstädte oder die Räume betritt, in denen Scharen von Menschen der Arbeit obliegen oder der Ruhe pflegen. Diese Erfindungen zerfallen in zwei Gruppen, indem die einen die Energie der brennbaren Gase (Gasglühlicht, Acetylenlicht), die andern die elektrische Energie (Bogenlicht, elektrisches Glühlicht) nach den Fortschritten der Wissenschaft zur Lichterzeugung mehr und mehr ausnutzen.

Die Kerze. Die Fabrikation der Wachskerzen nimmt immer mehr ab, weil das Wachs zu teuer ist und nicht hell genug brennt. Die Talgkerzen sind wegen ihres mangelhaften Brennens kaum noch zu haben. Das allgemeinste und beste Kerzenmaterial ist vielmehr das Stearin, ein Gemisch von Stearinsäure $C_{17}H_{35} \cdot COOH$ mit etwas Palmitinsäure $C_{15}H_{31} \cdot COOH$, welches aus den Fetten, namentlich dem Palmöl, fabrikmäfsig abgeschieden wird (S. 171). Auch das wachsähnliche Ceresin, welches durch Reinigung des Ozokerits, des in der Natur vorkommenden Verdunstungsrückstands des Erdöls, gewonnen wird, sowie das bei der Destillation des Braunkohlenteers erhaltene Paraffin (S. 164) werden zu Kerzen verarbeitet.

Die Vorgänge der Flammenbildung einer Kerze sind komplizierter, als es scheint. Offenbar erfolgt eine Verbrennung, deren Produkte Wasserdampf und Kohlendioxyd sein müssen; denn senkt man eine kleine brennende Kerze, welche an einem durch einen Pfropfen gesteckten Draht befestigt ist, in eine Luft enthaltende Flasche ein, so dafs diese von dem Pfropfen verschlossen wird, so beschlägt die Wand der Flasche infolge des entstehenden Wasserdampfs, und wenn die Flamme nach dem Verbrauch des ihr zur Verfügung stehenden Sauerstoffs erloschen ist, läfst sich durch Kalkwasser das Kohlendioxyd nachweisen. Indessen verbrennt nicht das Kerzenmaterial als solches, da feste Körper, wie Holzkohle oder Eisen, bei der in hoher Temperatur stattfindenden Oxydation nur eine Glüherscheinung, aber keine Flamme erkennen lassen. Die Entstehung einer Flamme setzt vielmehr voraus, dafs der brennende Stoff gasförmig ist, und daher mufs zuvor der feste Stoff der Kerze in einzelne Gase zersetzt werden. Man sieht nun, wie sich in der Umgebung des Dochts einer brennenden Kerze eine schalenartige Aushöhlung bildet, die sich mit dem schmelzenden Kerzenmaterial füllt. Zweifellos wird dieses von dem Docht emporgesaugt, um durch die Hitze der Flamme dieselben Veränderungen zu erleiden, wie wenn es nach folgendem Versuch der trocknen Destillation unterworfen würde. Man lasse durch das auf Rotglut erhitzte eiserne Rohr A (Fig. 258) vom Vorstofs B aus mittels des Hahntrichters C tropfenweise Paraffinöl fliefsen. Aus dem Rohr tritt dann ein Gemisch von Gasen hervor, von denen sich ein Teil in den Kugeln D und ein andrer in dem mit durchbohrten Messingplatten durchsetzten Zylinder E zu Teer kondensiert, während der Rest, nachdem er an den Natronkalk des U-Rohrs F Kohlendioxyd abgegeben hat, aus dem Schnittbrenner G entweicht und beim Anzünden eine hellleuchtende Flamme bildet. Während hier Paraffinöl und Flammengase örtlich getrennt sind, und das erstere in die letztren durch die von aufsen zugeführte Hitze eines

mpenofens umgewandelt wird, bringt die Flamme einer Kerze vermittels
er eignen Verbrennungswärme die nötigen brennbaren Gase aus dem Kerzen-

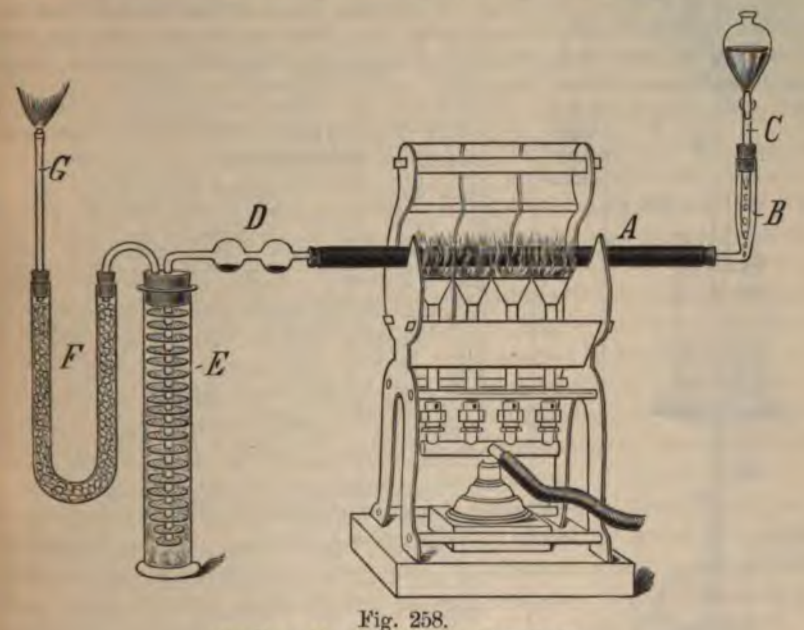


Fig. 258.
Trockne Destillation des Paraffinöls.

aterial fortdauernd selbst hervor, sobald erst
irch die zündende Streichholzflamme die Pro-
sse eingeleitet sind. Die brennbaren Gase einer
amme sammeln sich oberhalb des Dochts in
m dunklen Raum a (Fig. 259) an und kommen
den kegelförmigen Mänteln b und c sowie in
m Raum d zum Glühen. Mittels eines heber-
ig gebogenen Rohrs lassen sich aus a tat-
hlich Gase absaugen, welche beim Anzünden
t Flamme verbrennen. Dafs eine brennende
rze gleichsam eine automatische Gasfabrik
, veranschaulicht der Apparat Fig. 260. Ist
mit Wasser gefüllte Flasche A so aufgestellt,
s die an das Rohr C angeschmolzene Platin-
re D in den dunklen Raum einer grofsen
rzenflamme hineinragt, und läfst man aus
n Hahn E langsam Wasser ausfliefsen, so
kleinert sich die Flamme, weil ein Teil ihrer
nnbaren Gase nach A befördert wird. Diese
se aber liefern eine selbständige Flamme, wenn
n sie nach dem Schliefsen des Hahns E



Fig. 259.
Abzweigung einer Flamme.

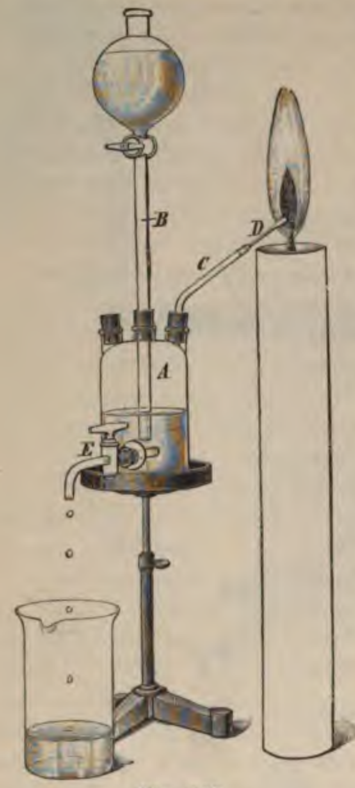


Fig. 260.
Eine brennende Kerze als automatische Gasfabrik.

und Öffnen des Hahns der Trichterröh
an der Mündung der Röhre D anzündet.

Demnach ist die Flamme einer Kerze
auch die einer Öl-, Petroleum- oder Leuc
lampe, überhaupt jede Flamme eine
masse, welche durch den Verb
nungsvorgang zum Glühen gebr
wird. — Daraus folgt aber, daſs sich eine F
auch umkehren lassen muſs, d. h. läſst
aus einer engen Öffnung Luft oder Sau
in einen mit einem brennbaren Gas er
Raum strömen, so muſs sich an jener Öf
falls hier die Entzündungstemperatur erregt
eine Flamme zeigen. Die drei Zylinde
Fig. 261 werden durch die Röhren
Leuchtgas gefüllt, und dieses wird bei
zündet, so daſs es in der Luft mit g
Flamme verbrennt. In dem unteren Pf
des links stehenden Zylinders befindet sic
beiderseits offene, 12 mm weite Glasröhr
Führt man einen brennenden Holzfaden
ein und schiebt ihn schnell nach d, so beob
man bei d eine Flamme, also dort, w
die aufsteigende Luft mit dem Leuchtga
Zylinders berührt. Ferner erhitze man i
Leuchtgasflamme b des zweiten Zylinders
kleine Menge Baryumchlorat, welches si
einem eisernen Löffelchen d befindet. Soba
Sauerstoff entwickelt, senke man das Löff
in den Zylinder ein. Es d
sodann von d aus helle
men empor. Läſst ma
lich durch die Röhre
dritten Zylinders Sau
der ein mit Lithiumka
gefülltes Röhrchen p
hat, unter mäſsigem
eintreten, so zeigt sich
eine prächtige, rot g
Sauerstoffflamme.



Fig. 261.
Die Umkehrung einer Flamme.

Die Wärme, welche
eine Kerzenflamme entw
wird, bewirkt nicht alle
trockne Destillation der
zensubstanz, sondern
sacht wesentlich auch

hten der Flamme. Da aber die Wasserstoffflamme nicht leuchtet, obwohl emperatur höher ist als die der Kerzenflamme, da überhaupt die Gase selbst hen Temperaturen, falls sie hierbei, wie der Wasserstoff oder das noxydgas, chemisch unverändert bleiben, nur ein schwaches Licht aus-n, und ein höheres Lichtemissionsvermögen nur hoch erhitzten festen üssigen Stoffen, z. B. dem Eisen, zukommt, so mufs auch die Leucht-einer Kerzenflamme durch die Anwesenheit eines hell glühenden, festen bedingt sein. Dieser Stoff ist der Kohlenstoff. Er befindet sich inner-les Mantelraums b der Flamme (Fig. 259) im weifsglühenden Zustand und sich durch den schwarzen, einen weifsen Fleck umgebenden Ring nach-, den man erhält, wenn man eine Gipsplatte der Quere nach in die ne schiebt. Anderseits bringt man die nicht ende Flamme eines Bunsenbrenners zum Leuch-ndem man Kohlenstoff in dieselbe einführt. Um ür den Versuch geeignete, breite, nicht leuch-Flamme C (Fig. 262) zu erhalten, setze man Rohr eines gröfseren Bunsenbrenners A den Zy-B auf, dessen oberer Pfropfen einen Schlitz Messingblech trägt. Die Flamme C kommt so-m Leuchten, sobald man das Stückchen Kampfer zündet und den entstehenden Rufs mittels einer rtörmigen Vorkehrung unter eine Blechman-e leitet, welche oberhalb der Luftzuführungs-g a angebracht ist.



Fig. 262.
Die Flamme eines Bunsenbrenners wird nach Einführung von Rufs leuchtend.

Auf welche Weise aber freier Kohlenstoff in Kerzenflamme auftreten kann, folgt aus der Zu-nsetzung der Gase der Flamme. Eine Analyse rodukte der trocknen Destillation des Paraffin-gab

$$6\,\%\ H_2,\ 55\,\%\ CH_4,\ 9\,\%\ CO,\ 30\,\%\ C_xH_y,$$

rsten drei dieser Gase verbrennen im äufseren lraum c der Flamme (Fig. 259); sie entwickeln i nur ein schwaches Licht, aber um so Wärme, so dafs eine Temperatur von etwa entsteht. Der Mantelraum c läfst sich durch die grünblaue Färbung sichtbar n, die er zeigt, wenn man über die Flamme eine mit Salzsäure befeuchtete rdrahtschlinge schiebt. Jene mit C_xH_y bezeichneten Kohlenwasserstoffe chwere Kohlenwasserstoffe, unter denen in wechselnden Mengen namentlich en und Benzol vertreten sind. Werden sie aus dem Flammenraum a 259) nach b gedrängt, so gehen sie unter dem Einflufs der vom Flammen-c nach innen strahlenden Wärme in Acetylen über:

$$3\,C_2H_4 = 2\,C_2H_2 + 2\,CH_4 \quad \text{und} \quad C_6H_6 = 3\,C_2H_2.$$

Acetylen aber zersetzt sich (S. 168) unter Ausscheidung von Kohlen-f, und indem dieser in hohe Glut gerät, strahlt er Licht aus, bis den Saum c gelangt und hier verbrennt.

Eine Paraffinkerze von bestimmtem Durchmesser und bestimmtem Docht bezeichnete man früher als Normalkerze (NK) und legte die Helligkeit ihrer Flamme den photometrischen Messungen als Einheit der Lichtintensität zu Grunde. Neuerdings aber mifst man nach Hefner-Kerzen (HK), d. h. mittels einer von v. Hefner-Alteneck konstruierten, mit Amylacetat zu speisenden Lampe, deren Helligkeit gleich 1,2 NK ist.

Das Ölgas. Nachdem das Wesen einer Kerzenflamme bekannt war, versuchte man, die trockne Destillation der Fette fabrikmäfsig zu betreiben, um die Gase in grofsen Gasometern aufzusammeln, sie in Rohrleitungen nach den Verbrauchsstellen zu führen und hier in Schnittbrennern gröfsere Effekte, als es durch Kerzen tunlich ist, zu erzielen. Als geeignete Rohstoffe einer Ölgasfabrik erwiesen sich die dickflüssigen, hochsiedenden Rückstände der fraktionierten Destillation des Braunkohlenteers und des Erdöls. Indem man diese in dünnem Strahl in glühende Eisenretorten fliefsen läfst, werden sie in Stoffe zersetzt, welche bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig bleiben (trockne Destillation S. 359). Nach der Reinigung hat das Gasgemisch etwa die Zusammensetzung, wie S. 361 angegeben ist, und gibt beim Verbrennen die dreifache Lichtmenge des aus Steinkohlen erzeugten Leuchtgases. Aus diesem Grunde, sowie deshalb, weil die Fabrikanlagen nur mäfsige Kosten verursachen, produziert man Ölgas in vielen kleinen Städten, welche die teuren, wenn auch rentableren Leuchtgasanstalten nicht bauen können. Seine wichtigste Verwendung aber findet das Ölgas zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen. Unterhalb der letztren sind eiserne Rezipienten angebracht, in denen sich ein auf 6 Atmosphären komprimiertes Quantum Ölgas befindet, welches circa 20 Stunden eine Anzahl Flammen von 10 HK speist. Auch die Tag und Nacht brennenden Flammen der auf dem Meere schwimmenden Leuchtbojen werden durch komprimiertes Ölgas erzeugt, dessen Vorrat 4 bis 5 Monate ausreicht. Um diese in der ganzen Welt bekannte Beleuchtungsmethode hat sich die Firma Julius Pintsch in Berlin verdient gemacht.

Das Acetylen. Noch einfacher als das Ölgas läfst sich das Acetylen, ein einheitliches Gas von der Formel C_2H_2, erzeugen. Die Methode seiner Gewinnung aus dem seit dem Jahre 1894 eingeführten Calciumkarbid, welches auf elektrischem Wege mittels der billigen Wasserkräfte gebirgsreicher Länder für den mäfsigen Preis von 0,25 M. pro kg in grofsen Mengen fabriziert wird, sowie seine wesentlichsten Eigenschaften sind bereits § 47 erörtert. Es genügt daher hervorzuheben, dafs die aus 1 kg Karbid hergestellten 300 *l* Acetylen beim Verbrennen 500 HKSt ergeben, also eine Lichtmenge, welche die des Leuchtgases um das 14 fache übertrifft, und dafs diese enorme Leuchtkraft des Acetylens wesentlich durch den hohen Gehalt an Kohlenstoff (92,5 %) sowie durch die auf 2400 ° geschätzte Temperatur seiner Flamme bedingt ist. Dafs das Acetylen das in gröfseren Städten erzeugte Leuchtgas verdrängen wird, ist einstweilen wegen seines noch zu hohen Preises ausgeschlossen. Dagegen sieht man kleinere Ortschaften, Hotels, Fabrikanlagen, Bahnhöfe, Schiffe und Fahrräder vielfach mit Acetylenflammen erleuchtet. Grofse Mengen Acetylen werden seit kurzem zur Verbesserung des Ölgases im Eisenbahnwesen gebraucht. Mischt man 3 Volumen Ölgas 1 Volumen Acetylen bei, so ist die Flamme bei gleichen Kosten doppelt

e die des bloſsen Ölgases. Eine solche Verbesserung der Leuchtkraft
nme durch die Mitwirkung kohlenstoffreicher Stoffe nennt man Kar-
ng. Man leite durch die Schenkel A und B eines U-Rohrs (Fig. 263)
ff, nachdem man den in B befindlichen Wattepfropfen mit dem leicht
Benzol getränkt hat, und zünde das aus den Brennern an den Enden
kel ausströmende Gas an. Alsdann zeigt sich die karburierte Wasser-
e stark leuchtend. Eine noch höhere Leuchtkraft kommt aber der durch
karburierten Wasserstoffflamme zu, welche man erhält, wenn man dem
A durch das Ansatzrohr C Acetylen zuführt.

Steinkohlenleuchtgas, auch kurz Leuchtgas oder Kohlengas
Die Steinkohlen sind, weil die Natur sie in groſsen Mengen zur
stellt, der billigste Rohstoff, der sich zur
g eines Leuchtgases eignet. Gemäſs ihrer
g aus vorweltlichen Pflanzen (S. 161) ent-
auſser dem Kohlenstoff wechselnde Mengen
erstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Dazu
noch Aschenbestandteile (bis 15 %) und
ies. Zur Fabrikation des Leuchtgases zieht
backenden Steinkohlen vor, welche in der
zusammenhängende, gleichsam geschmolzene
e und auf Grund ihres höheren Gehalts an
ff gröſsere Mengen Gas liefern. Nach dem
der Analyse enthält z. B. eine solche Stein-
gesehen von der Asche):

C	H	O	N	S
5,0	5,7	8,1	1,0	0,3 %.

ie Ausbeute der Steinkohlen an Leuchtgas ver-
sig gering ist, und ferner die Brauchbarkeit
eine sorgfältige Reinigung voraussetzt, in-
n Nebenprodukte entstehen, die nach Möglich-
nutzt werden müssen, so ist eine Gasanstalt
ehnter Komplex gröſserer Gebäude. Die wich-

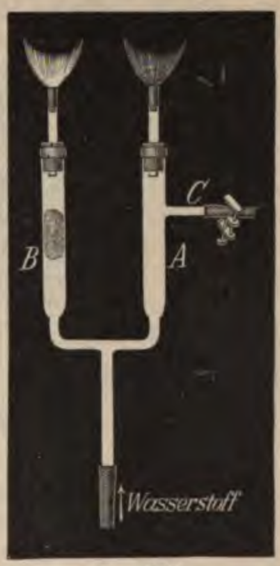


Fig. 263.
Karburierung.

lagen werden durch die Figuren 264 und 265 schematisch dargestellt.
rockne Destillation der Steinkohlen wird in Schamotteretorten C C von
n Querschnitt und einer Länge von 2,5 m ausgeführt, so daſs jede
wa 100 kg beträgt. Fünf bis neun solcher Retorten liegen horizontal
Ofen, welcher in neuerer Zeit durch eine Regenerativfeuerung (S. 331)
rd. Die Fig. 264 zeigt noch eine Rostfeuerung A, sowie den mit
asserkasten versehenen Aschenfall B und den zur Esse führenden
al D. An dem vorderen Ende jeder Retorte ist mittels Schrauben
em Ofen herausragendes eisernes Mundstück befestigt. Dasselbe wird
Chargieren durch einen eisernen Deckel, dessen geschliffener Rand
e Hebelvorrichtung angepreſst wird, dicht verschlossen. Infolge der
hitzung bilden die Elementarbestandteile der Steinkohlen, abgesehen von
n Retorten zurückbleibenden Koksmassen (S. 159), eine groſse Schar

flüchtiger Verbindungen. Diese werden zunächst durch ein an dem Mund
jeder Retorte befestigtes Steigrohr E in die allen Retorten eines Ofens ge
same Vorlage (Hydraulik) geleitet, welche bei F im Querschnitt darg
ist. Hier kondensiert sich ein Teil der Dämpfe zu dem schwarzen, sirupar
Teer, einem komplizierten Gemisch von flüssigen und festen Kohlenwasserst
sowie von Phenolen und stickstoffhaltigen Basen, mit deren Scheidung
Verarbeitung sich besondere Industriezweige beschäftigen. In dem Maſse,
die Neubildung des Teers erfolgt, flieſst derselbe in eine Zisterne ab.
ist dafür gesorgt, daſs das Gaszuführungsrohr E stets in den Teer einta
damit die einzelnen Retorten voneinander und von der Hauptgasleitung
gesperrt sind, und jede für sich entleert und gefüllt werden kann.

Aus der Vorlage F treten die etwa 60° warmen Gase durch das Rohr L i

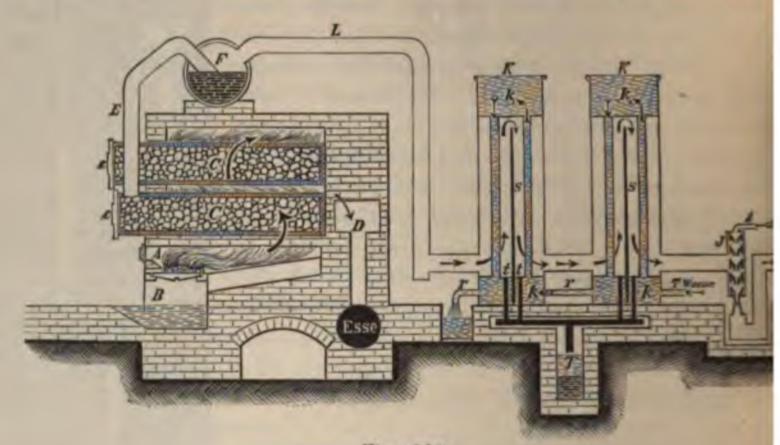


Fig. 264.
Gasanstalt.

Kondensatoren K. Letztre sind hohe Zylinder, welche der Länge nach
eine Scheidewand s geschieden sind, so daſs die Gase, wie es die Pfeil
deuten, einmal auf- und absteigen müssen. Auf diesem Wege kühlen sie
ab. Daher werden alle bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Bestan
der Gasmasse, namentlich Wasser und Teerreste, kondensiert und flieſsen d
die Röhren t in die gemeinsame Zisterne T, in welcher sich das Wasser
Teer trennt. Die Kühlung der Kondensatoren geschieht durch kaltes W
Dasselbe strömt in der den Gasen entgegengesetzten Richtung durch r i
unteren Wasserkästen k ein und wird durch die Kühlröhren, welche den
densator der Länge nach durchsetzen, in die oberen Kästen k gehoben,
sich in andern Kühlröhren wieder abwärts zu bewegen.

Um Gasverluste, welche an undichten Stellen der langen Leitung eintr
möglichst zu beschränken, um ferner in den Retorten ein Ansteigen des
drucks und die hierdurch veranlaſste Zersetzung der schweren Kohlenwasserst
(Retortengraphit oder Gaskohle) tunlichst zu verhindern, ist hinter den Kond
toren ein Pumpwerk (in der Zeichnung in Gestalt eines Dampfstrahlinjektor

ngeschaltet. Durch den bei i eingepreſsten Wasserdampf werden die Gase om Ofen her angesaugt und nach der andern Seite fortgedrückt.

Infolge des Gehalts der Steinkohlen an Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel ind der Gasmasse eine Anzahl gasförmiger Verbindungen beigemischt, welche eils die Leuchtkraft des Leuchtgases schwächen, teils beim Verbrennen desselben Produkte erzeugen würden, welche die Luft der Wohnräume sehr verschlechtern. Von jenen Verbindungen sind hervorzuheben: Kohlendioxyd, Ammoniak, Cyan- und Schwefelverbindungen. Die gröſsten Mengen derselben werden in

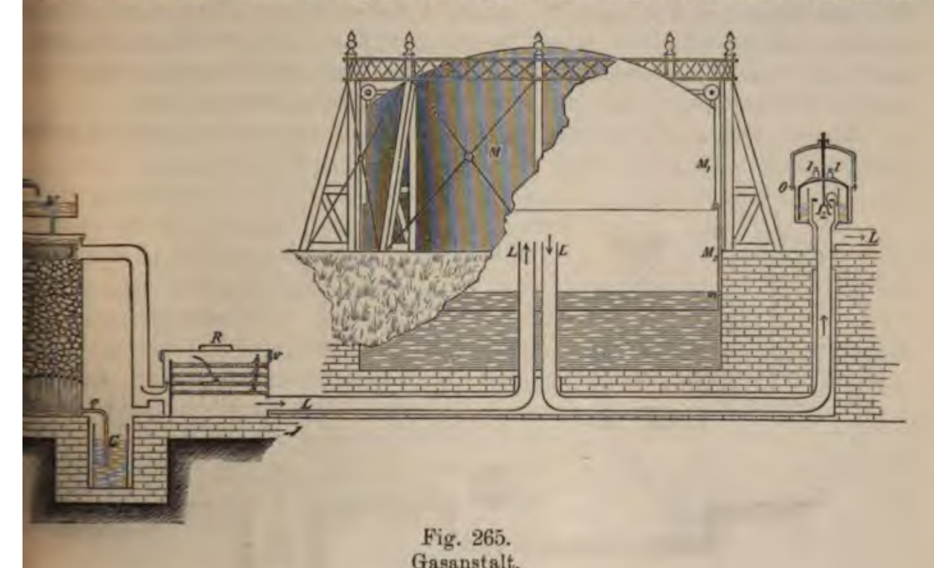


Fig. 265.
Gasanstalt.

Form des Karbonats, Sulfids und Rhodanids des Ammoniums durch Waschen der Gasmasse mit Wasser beseitigt. Dies geschieht in den Wäschern oder Skrubbern, von denen einer in der Fig. 265 gezeichnet ist. Die Skrubber sind hohe Eisenblechzylinder. Aus dem Behälter W wird mittels einer Verteilungsvorrichtung V von oben in den Skrubber Wasser befördert, welches sich an der aus Koks oder Holzwolle bestehenden Skrubberfüllung regenartig verteilt und daher der unten durch L eintretenden Gasmasse eine groſse Oberfläche darbietet. Das aus g in die Zisterne G abflieſsende Gaswasser wird in besondern Fabriken auf Ammoniak (S. 102) oder Ammoniumsulfat (Düngmittel) verarbeitet.

Die in den Skrubbern durch bloſses Waschen nicht beseitigten Schwefel- und Cyanverbindungen werden auf chemischem Wege in einem System hintereinander geschalteter Trockenreiniger gröſstenteils gebunden. Ein solcher Reiniger, wie er durch R (Fig. 265) dargestellt ist, besteht aus einem eisernen Kasten, dessen Deckel in der Wasserrinne v luftdicht abgeschlossen ist. Auf einer Anzahl von Hürden h, über welche die Gasmasse geführt wird, ist ein Gemisch von Sägespänen und Raseneisenerz ($Fe(OH)_3$) ausgebreitet. Letztres bildet mit dem Cyan Berliner Blau und mit dem Schwefel wahrscheinlich Eisensulfid:

$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,H_2S = Fe_2S_3 + 6\,H_2O.$$

Die Reinigungsmasse wird durch Lagern an der Luft wiederholt regene

$$2\,Fe_2S_3 + 6\,H_2O + 3\,O_2 = 4\,Fe(OH)_3 + 6\,S.$$

Schliefslich, wenn der Schwefel sich bis zu 50 % angesammelt hat, wi an die chemischen Fabriken abgegeben, welche daraus die Blutlauge (S. 345) und Schwefelsäure gewinnen.

Das Leuchtgas ist nunmehr für den Gebrauch fertig. Da während des A und der Nacht der Gaskonsum gröfser ist als am Tage, so sammelt m kontinuierlich produzierte Leuchtgas in einem Gasometer an. Derselbe aus einem mit Wasser gefüllten Bassin und einer aus Eisenblech gen Glocke M (Fig. 265). Das oberhalb des Wasserniveaus eintretende Ga die Glocke, welche sich an Gleitrollen m zwischen eisernen Schienen a bewegt, allmählich empor. Um für grofse Gasometer (der gröfste in umfafst 78 000 cbm) die Konstruktion Bassins zu umgehen, setzt man die aus mehreren Teilen (M_1 und M_2) zus welche sich beim Einleiten des Gases Art eines Teleskops auseinanderziehen. ein gleichmäfsiges Brennen der mit Le gespeisten Lampen ist es erforderlich, d Gas den Brennern mit einem bestimmte stets gleichbleibenden Druck entströmt dieser aber mit der Ausdehnung des L netzes einer Gasanstalt, also mit der der brennenden Flammen abnehmen wü ist bei gröfserem Konsum der Gasdru Ableitungsrohr L des Gasometers zu vers Die Gasdruckregulierung wird mittels d an den Gasometer anschliefsenden Apparats O bewirkt. Werden der Wasser abgesperrten, schwimmenden Glocke desselben die Gewichte l gelegt, so senkt sich das Kegelventil z, welches axial im Innern jener befestigt ist, und hierdurch werden gröfsere Gasmengen in das Leitu befördert.



Fig. 266.
Gasmesser.

Zur Ermittlung des in einer Gasanstalt produzierten Gasquantums eine zwischen den Trockenreinigern und dem Gasometer einzuschaltend kehrung, welche Gasmesser heifst. Seine Konstruktion wird dur Fig. 266 erläutert. Ein zylindrisches Gehäuse, dessen Achse horizontal g ist, wird bis zur Linie W W mit Wasser gefüllt. Im Gehäuse ist eine Kammern a, b, c, d eingeteilte Trommel, welche noch eine zylindrische Ab in der Mitte besitzt, um die Horizontalachse drehbar angebracht. Die Ka stehen einerseits durch die Schlitze t, u, r, j mit dem Raume zwischen T und Gehäuse, anderseits durch die Schlitze m, n, o, p mit der innern Ab in Verbindung. Die Schlitze sind so angeordnet, dafs sich diejenigen welche zu einer Kammer gehören, niemals gleichzeitig aufserhalb des W befinden können. Durch das Rohr i, welches über dem Wasserspiegel m

ritt das Gas in die innere Abteilung ein, gelangt bei der abgebildeten Stellung ler Trommel durch den Schlitz n in die Kammer b und dreht die Trommel n der Richtung des Pfeils, wobei das Wasser durch den Schlitz j ausfließt. Hat die Drehung 90° erreicht, so taucht der Schlitz n in das Wasser, und ler Schlitz o der Kammer c ragt aus dem Wasser hervor. Nun kann sich lie Kammer c mit Gas füllen. Während jener Drehung strömt das in ler Kammer d befindliche Gas durch den Schlitz u in den Zwischenraum wischen Trommel und Gehäuse und verläßt den Gasmesser durch das Rohr y. st aber der Inhalt einer Kammer bekannt, und wird durch ein Räderwerk die Zahl der Umdrehungen der Trommel bestimmt, so läßt sich das Volumen des lurchgegangenen Gases ermitteln. — Die in den Wohnungen der Konsumenten ufgestellten Gasmesser sind von gleicher Konstruktion, nur von kleineren Dimensionen.

Im Deutschen Reich wurden im Jahre 1898 733 Mill. cbm Leuchtgas, nithin pro Kopf 15,5 cbm produziert. Berlin allein verbrauchte 136 Mill. cbm, lso pro Kopf 80 cbm. (London pro Kopf 200 cbm.)

100 kg Steinkohlen liefern durchschnittlich 65 kg Koks, 6 kg Teer und 7 kg oder 30 cbm Leuchtgas. Letztres enthält im Durchschnitt den Volumen ach:

	H	CH_4	CO	C_xH_y	N	CO_2.
%	54,2	30,7	8,4	3,8	1,5	1,4.

Bei stündlichem Verbrauch von 127 *l* Leuchtgas ergibt die Flamme eines chnittbrenners ein Licht von 11 HK und erzeugt hierbei 170 g Kohlen-ioxyd und 160 g Wasserdampf, also viermal soviel, wie durch die Atemtätig-eit eines Menschen entsteht. Man ersieht hieraus, wie eine größere Zahl von asflammen die Luft eines schlecht ventilierten Wohnraums sehr bald unerträglich achen kann. Ferner ist hervorzuheben, daß das Leuchtgas auf Grund seines Kohlenoxydgehalts in hohem Maße giftig wirkt. Wird eine Luft, welcher nur Volumenprozent Leuchtgas beigemischt sind, von Menschen einige Stunden ein-eatmet, so tritt der Tod ein. Indessen gibt sich schon ein Leuchtgasgehalt on 0,02 Volumenprozent in der Luft durch den Geruch, der von organischen chwefel- und Stickstoffverbindungen herrührt, zu erkennen.

Der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen ist im Leuchtgas geringer ls im Ölgas. Daher leuchtet letztres stärker. Eine Flamme, welche stündlich 3 *l* Ölgas verbraucht, erzeugt ein Licht von 6,7 HK. Man würde also mittels 27 *l* Ölgas während einer Stunde ein Licht von 26 HK erhalten, also die ,2 fache Lichtmenge, als sie 127 *l* Leuchtgas zu liefern vermögen. Demnach at Ölgas eine 2,2 mal so große L e u c h t k r a f t wie Leuchtgas. Unter den chweren Kohlenwasserstoffen des Leuchtgases wiegt das Benzol vor. Da sich ieses in Paraffinöl leicht löst, so kann man den Benzolgehalt eines Leuchtgases estimmen und somit auch dessen Leuchtkraft annähernd beurteilen, wenn man n bekanntes Volumen Leuchtgas mit Paraffinöl schüttelt und die Gewichts-nahme desselben ermittelt. Daß in der Tat das Leuchtgas infolge der Ab-heidung seines Benzols fast völlig entleuchtet wird, zeigt der Versuch Fig. 267. erzweigt man eine Leuchtgasleitung mittels eines T-Rohrs in zwei Zweige und

läſst das Gas des einen Zweigs durch ein 1 m langes Rohr strömen, welches Bimsstein enthält, der mit Paraffinöl getränkt ist, so brennt es mit einem so schwachen Licht, daſs dieses neben dem des unveränderten Leuchtgases kaum sichtbar ist.

Das Wassergas. Da ein in fortwährendem Steigen begriffener Teil des produzierten Leuchtgases zu Heiz- und Kraftzwecken (Gasmotoren) Verwendung

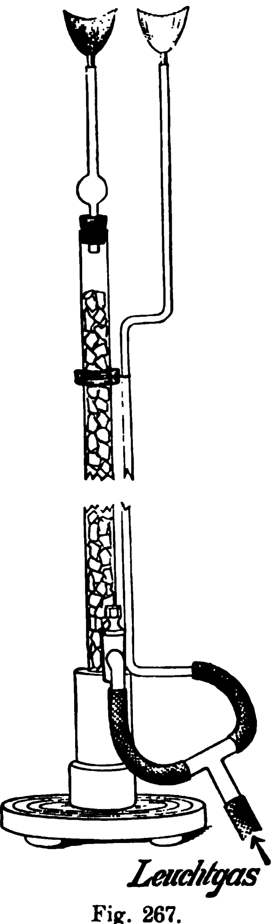
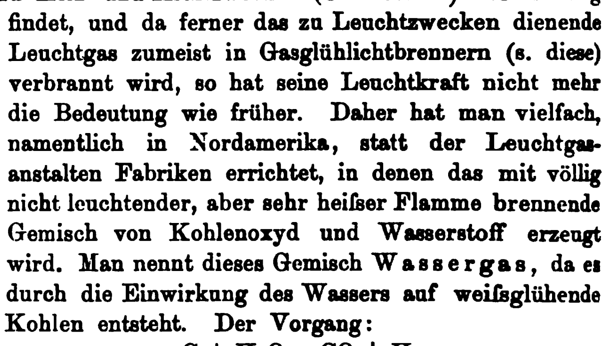


Fig. 267.
Entleuchtung des Leuchtgases.


findet, und da ferner das zu Leuchtzwecken dienende Leuchtgas zumeist in Gasglühlichtbrennern (s. diese) verbrannt wird, so hat seine Leuchtkraft nicht mehr die Bedeutung wie früher. Daher hat man vielfach, namentlich in Nordamerika, statt der Leuchtgasanstalten Fabriken errichtet, in denen das mit völlig nicht leuchtender, aber sehr heiſser Flamme brennende Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff erzeugt wird. Man nennt dieses Gemisch **Wassergas**, da es durch die Einwirkung des Wassers auf weiſsglühende Kohlen entsteht. Der Vorgang:

$$C + H_2O = CO + H_2$$

ist also ähnlich dem der Oxydation des glühenden Eisens im Wasserdampf, nur ist das Oxyd des Kohlenstoffs ein Gas, und zwar ein brennbares.

Sehr leicht läſst sich das Wassergas im kleinen in der Glocke B (Fig. 268) erhalten, wenn man zwischen den Kohlenstäben C und D, die sich im Wasser des Behälters A befinden, den elektrischen Lichtbogen erregt.

Eine fabrikmäſsig betriebene Methode der Gewinnung des Wassergases wird durch die schematische Figur 269 erläutert. Der schachtförmige, mit feuerfesten Steinen ausgekleidete Generator G wird vom Fülltrichter T aus mit Steinkohlen beschickt, welche während des Betriebs in Koks übergehen. Die Prozesse im Generator finden abwechselnd nach **zwei Perioden** statt, welche je 10 bis 20 Minuten dauern. In der Periode des **Heiſsblasens** tritt bei 1 eine gewisse Luftmenge ein. Sie ist so bemessen, daſs sie einerseits im Generator unter lebhafter Erhitzung der Kohlen **Generatorgas** (28 % CO, 64 % N, 7 % CO_2) erzeugt (S. 331) und anderseits dieses Gas, welches vermittels des Zuges der Esse E durch den Kanal a bei 2 in den Regenerator R gesaugt wird, zum Verbrennen bringt. Sind die Kohlen im Generator G in Weiſsglut geraten, und hat inzwischen die Gesteinsfüllung des Regenerators R die Temperatur von etwa 1000° angenommen, so beginnt die Periode des **Gasmachens**. Die Ventile 4 und 5 werden geöffnet, das Ventil 1 wird geschlossen, und der Schieber S gesenkt. Der bei 4 eintretende Wasserdampf wird im Regenerator R überhitzt,

t durch den Kanal b in den Generator, verkokt hier die Steinkohlen- St und wirkt nun auf den glühenden Koks K im Sinne obiger Gleichung

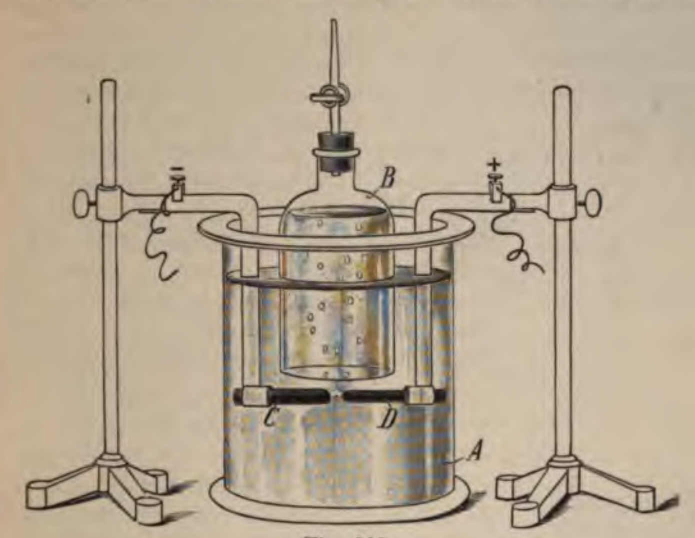


Fig. 268.
Der elektrische Lichtbogen unter Wasser.

as sich bildende Wassergas wird in dem Skrubber W gewaschen, in einem nreiniger durch gelöschten Kalk von Kohlendioxyd möglichst befreit und

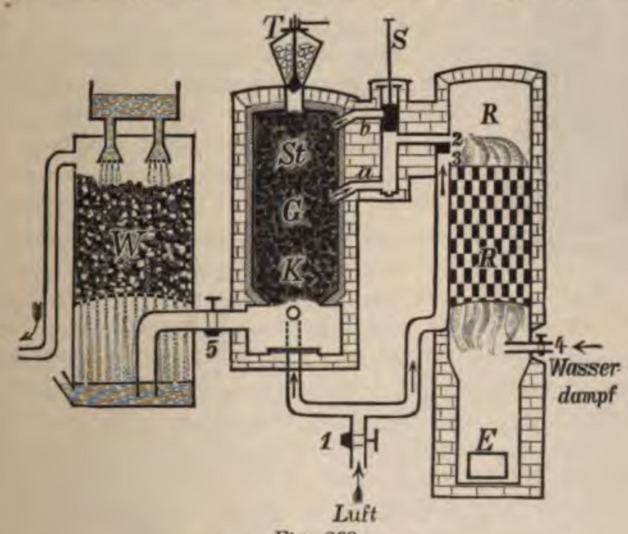


Fig. 269.
Fabrikation des Wassergases.

n einem Gasometer aufgesammelt. Nach und nach sinkt die Temperatur nerator. Denn da zur Zersetzung eines Mols Wasserdampf 58 000 cal

aufzuwenden sind, aber bei der Entstehung eines Mols Kohlenoxyd nur 2 cal frei werden, so müssen zur Bildung von 2·22,4 *l* Wassergas 29400 ca glühenden Kohlen des Generators entzogen werden.

Der Periode des Gasmachens mufs also die des Heifsblasens folgen, wä welcher ein Teil der Kohlen verbrennt, der Hauptteil aber sich stark erhitz mit dem Vorgang der Wassergasbildung die erforderliche Energie geboten Der wesentlichste Unterschied der Erzeugung des Wassergases von d Leuchtgases besteht indessen darin, dafs die gesamte Kohlenmasse aufs Aschenbestandteilen, welche als Schlacken den Generator verlassen, ve wird, während in der von aufsen erhitzten Leuchtgasretorte nur eine gasung der Steinkohlen unter Zurücklassung von etwa 65 % Koks statt

Aus 100 kg Steinkohlen, selbst aus minderwertigen, erhält man in verhältnismäfsig einfachen Fabrikanlage 125 cbm Wassergas. In diesen über 70 % der Energie jener Steinkohle latent gemacht. Da ferner bei Gasfeuerung Wärmeverluste weit geringer sind als bei d Kohlenfeuerung, und das Auftreten von gänzlich vermieden wird, so ist die Wasse zeugung vom ökonomischen und hygie Standpunkt eine äufserst wichtige Neueru dem Gebiete des Heizungswesens und d torentechnik. Auch für das Beleuchtung ist das Wassergas von hoher Bedeutung wenn es mit Benzol oder Ölgas karburie als solches in Gasglühlichtbrennern (S. 37 brannt wird, erhält man ein Licht, welche allein heller, sondern auch billiger ist mittels des Leuchtgases herstellbare Lich



Fig. 270.
Kosmosbrenner.

Lampen. Bis zum Jahre 1880 Petroleum und Leuchtgas die vorherrsc Beleuchtungsmittel.

Das Petroleum verbrannte man, noch heute geschieht, in Lampen, wel wesentlichen aus dem Petroleumbehälter u oberhalb desselben aufgeschraubten B bestehen. Mit letztrem ist ein den Z und den Milchglasschirm tragender, korbartiger Aufsatz verbunden. besseren Brennerkonstruktionen liegt diejenige des Kosmosbrenners (Fi zu Grunde. Das Prinzip desselben besteht darin, dafs der an sich flache wolldocht beim Hinaufschrauben durch die konische und doppelwandige Führ aufgeschlitzten Brennerrohrs von selbst die Form eines Hohlzylinders an Hierdurch entsteht beim Anzünden am oberen, ringförmigen Dochtran hohlzylindrische Flamme, welcher sowohl an der Aufsen-, als an der wand Luft zuströmt. Häufig wird noch die Flamme durch eine horiz Metallscheibe halbkugelartig verbreitert (s. Fig. 270), und in diesem Fall ist dem Zylinder eine entsprechende Form zu geben. Im Gegensatz zu

en, mit einem Zylinder versehenen Rüböllampen, bei denen durch be-
re Vorrichtungen das Öl bis zum Dochtrand gehoben werden mufste, steigt
ünnflüssigere Petroleum im Docht von selbst bis zu dieser Höhe hinauf.
nderer Unterschied beiderlei Lampen besteht darin, dafs das Öl, wie die
Substanz der Kerzen, zur Gasbildung eine totale Zersetzung erfahren mufs,
nd die Kohlenwasserstoffe des Petroleums (S. 164) als
vergast werden. Letztre Erscheinung läfst sich mittels
chter flüchtigen Äthers veranschaulichen, indem man ein mit
Äther getränktes Stückchen Schwamm, wie Fig. 271 zeigt,
en Trichter legt und die Ätherdämpfe, welche durch das
e, unten umgebogene Rohr des Trichters hinabfallen, an-
. Die Flamme einer Petroleumlampe während des Nicht-
chs klein zu schrauben, ist nicht ratsam, weil sich
rofse Menge unverbrannten Petroleumdampfs in dem Zimmer
iten, und daher eine Ersparnis kaum erreicht werden
Die Flamme eines 14 linigen Kosmosbrenners verbraucht
unde 100 ccm Petroleum und leuchtet mit 27 HK.



Fig. 271.
Ätherflamme.

as Licht der Leuchttürme wird in der Regel noch mit
Petroleumlampen erzeugt, deren Brenner mehrere, kon-
ch angeordnete Dochte enthält. Zur Beleuchtung gröfserer
itze, auf denen auch während der Nacht gearbeitet werden
st das Dürrsche Fackellicht geeignet; durch eine
ere Heizflamme wird in einer kleinen Retorte nach und nach Petroleum
pft, und diese Dämpfe liefern eine etwa 1 m lange, blendend weifse



Fig. 272.
Demonstration des Dürrschen Fackellichts.

e von einer Lichtstärke bis zu 4000 HK. Man kann sich von der Wirk-
t eines solchen Lichts eine Vorstellung machen, wenn man durch einen Zer-
r, welcher auf einer mit Petroleum gefüllten Flasche befestigt ist, kompri-
Sauerstoff strömen läfst und das zerstäubte Petroleum anzündet (Fig. 272).
as Leuchtgas verbrannte man zum Zweck der Beleuchtung bis zum
1880 entweder in Schnittbrennern oder Argandlampen. Die
n geben eine breite, fischschwanzartige Flamme von etwa 11 HK und
uchen pro Stunde 127 *l* Leuchtgas. Die Argandlampen sind ähnlich
uiert wie die S. 370 beschriebenen Petroleumlampen. Der aus Speckstein
Porzellan gefertigte, hohlzylindrische, doppelwandige Brenner ist am oberen

Rande mit einer Anzahl feiner Löcher versehen, so dafs das aus diesen ausstr
Leuchtgas eine hohlzylindrische Flamme bildet.
den von einem Korb getragenen Zylinder wird f
regelmäfsige Abfuhr der Verbrennungsprodukte
fuhr frischer Luft gesorgt. Daher brennt die Flamme
und heller als in freier Luft. Bei einem Verbrau
157 l Leuchtgas pro Stunde leuchtet sie mit 2

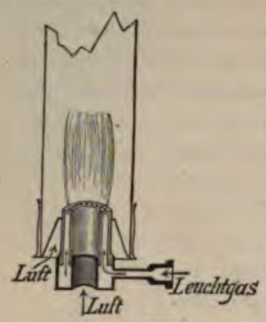


Fig. 273.
Argandbrenner.

Als es um das Jahr 1880 durch die ver
Einrichtung der Dynamomaschinen (Gramm
W. v. Siemens) möglich geworden war, di
trische Energie zu Beleuchtungszwecken zu ver
v. Hefner-Alteneck die elektrische Bogenlam
Edison die elektrische Glühlampe konstruiert ha
schien es, als ob die Produktion des Leuchtgases a
würde. Indessen hat die Gastechnik dank ihrer u
lichen Anstrengungen ihr Dasein bis heute behauptet; denn sie hat es ver
mit der nämlichen Gasmenge gröfsere Effekte zu erziel

Diese Aufgabe versuchte man zunächst in de
zu lösen, dafs man den Gaslampen eine Form gab
welche die Verbrennungstemperatur der leuc
Flamme erhöht wird. Denn die Lichtmengen, w
gleiche Flächen glühenden Kohlensto
gleichen Zeiten ausstrahlen, sind nahe
fünften Potenz der absoluten Tempera
proportional (Stefansches Gesetz). Betr
die Temperatur der Kohle einer Bogenlampe etw
3300° und die der Flamme einer Petroleumlampe
verhalten sich somit die absoluten Temperature
wie 3600 : 1800 oder wie 2 : 1, so mufs 1 qcm der
lichtkohle etwa $2^5 = 32$ mal soviel Licht ausstral
1 qcm der Flamme der Petroleumlampe.[1]) Dafs tat
mit der Zunahme der Temperatur einer Flamme ihr
sität aufserordentlich steigt, erläutern die Ersche
der Verbrennung des Schwefels und Phosphors ei
in der Luft, anderseits in reinem Sauerstoff.



Fig. 274.
Brennende „Eiskerze".

Auch der folgende Versuch macht jenes Ges
ständlich. In ein gröfseres Reagensglas bringe man
misch von 90 ccm Wasser und 10 ccm Äther, verschliefse es mit einem Pfropfe
welchen eine Stricknadel bis auf den Boden des Glases ragt, und senke es
Kältemischung, bis die Flüssigkeit gefroren ist. Zieht man nun die Eismasse
Reagensglas heraus und erwärmt sie einige Augenblicke mittels eines Bunsenb
nachdem man den Pfropfen B in einem Leuchter (Fig. 274) befestigt hat, so v
der stark gekühlte Äther mit kaum sichtbarer Flamme, während seine Flan
gewöhnlicher Temperatur hell leuchtet. Nach und nach schmilzt das Eis A
Stricknadel C herum ab.

---

1) Aber auch die innerhalb der Flamme stattfindenden chemischen V
sind mit einem gewissen Anteil an der Lichterregung beteiligt.

Um aber eine wesentliche Erhöhung der Temperatur einer Gasflamme
reichen, wandte man für dieselbe das Regenerativprinzip an, welches sich
r Heizungstechnik (S. 331) so vorzüglich bewährt hatte. Man führte die
n Verbrennungsprodukte auf solchen Wegen
dafs sie einen grofsen Teil ihrer Wärme an
ugeleitete Leuchtgas, besonders aber an das
Verbrennung desselben nötige, mehr als fünf-
gröfsere Volumen der Luft abgaben. Der
g war recht befriedigend, denn eine Wenham-
e, eine der zahlreichen Regenerativlampen,
e einen etwa 15 cm breiten Kranz blendend
er Einzelflammen erzeugt, strahlt bei einem
lichen Konsum von nur 1600 *l* Gas nach
ein Licht von 400 HK aus.



Fig. 275.
Linnemannsches Licht.

Jedoch am sichersten wurde der Gastechnik
die wahrhaft grofsartige Erfindung geholfen,
welcher Auer v. Welsbach im Jahre 1891 vor die Öffentlichkeit trat.
Das Auersche Licht oder Gasglühlicht ist ein Inkandescenz-
t, d. h. ein Licht, welches von gewissen Erden ausgestrahlt wird, wenn
lben durch eine nicht leuchtende, aber sehr heifse Flamme
erhitzt werden.

Ein derartiges Licht ist auch das schon im Jahre 1826
dem englischen Offizier Drummond erfundene Kalk-
t, welches später von Linnemann dadurch verbessert
e, dafs er die Scheibe aus gebranntem Kalk durch eine
e aus edlen Erden (S. 259) ersetzte. Indessen bedarf
um die Erden zum Glühen zu bringen, eines Gebläses,
es nach Art eines Daniellschen Hahns konstruiert ist
275). Die Linnemannsche Scheibe leuchtet mit 280 HK,
das Gebläse mit Wasserstoff und Sauerstoff betrieben
und mit nur 70 HK, wenn man den Wasserstoff durch
htgas ersetzt.



Fig. 276.
Lötrohr.

Sehr heifs ist auch die Flamme des von den Glasbläsern
zten Gebläses, in welchem Leuchtgas durch geprefste
verbrannt wird. Im kleinen erhält man diese Flamme
ls des Lötrohrs, eines rechtwinklig gebogenen Rohrs,
dessen Mundstück a (Fig. 276) mit dem Munde Luft
blasen wird, die aus der engen Platindüse b entweicht.
277 und 278 erläutern, wie man bei der Benutzung des
hrs für chemische Arbeiten zu verfahren hat. Bläst man
mäfsigen Luftstrom in die aus einem schrägen Schlitz
ende Leuchtgasflamme, so wird wesentlich nur die Rich-
derselben geändert; und wirkt die glühenden Kohlenstoff enthaltende
ke a b auf ein auf Holzkohle liegendes Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd, so
dasselbe reduziert (Fig. 277). Aber bei stärkerem Luftstrom wird aller im
tgasgemisch enthaltene Kohlenstoff bereits innerhalb der Flamme

zu Kohlenoxyd oxydiert, die Flamme wird entleuchtet, und da sie stark erhitzte, überschüssige Luft mit sich führt, so wirkt ihre Spitze c (Fig. 278) kräftig oxydierend und erzeugt z. B. einen Antimonoxydbeschlag auf der Kohle. (Vergl. Gebläse des Treibherdes S. 262).



Fig. 277. Reduktionsflamme.

Fig. 278. Oxydationsflamme.

Eine der entleuchteten Lötrohrflamme ähnliche Flamme erzeugte nun Bunsen durch die Konstruktion des nach ihm benannten Brenners. Die höchst einfache, aber außerordentlich erfolgreiche Einrichtung besteht darin, daſs das aus einer Düse ausströmende Leuchtgas durch einige Löcher, welche in einem die Düse umgebenden Rohr angebracht sind, etwa den fünften Teil des zur Verbrennung erforderlichen Quantums Luft von auſsen ansaugt, und daſs dieses Gemisch von Leuchtgas und Luft an der Mündung jenes Rohrs mit entleuchteter Flamme zur Verbrennung kommt. Das Wesen des Bunsenbrenners wird durch das Modell Fig. 279 erläutert. Das Leuchtgas strömt bei A ein und aus der Düse B in das Rohr C, welches in der Zeichnung *I* nach unten gegen die Luft abgeschlossen ist. Beim Anzünden brennt aus C eine lange, flackernde, leuchtende Flamme. Dieselbe nimmt aber, sobald nach dem Emporziehen des Rohrs C die Luft in der Richtung des Pfeils eindringen kann, die in der Zeichnung *II* dargestellte Gestalt an. Demnach hat sich die Flamme wesentlich verkleinert. Ein bläulich glühender, zugespitzter, der Form nach beständiger Mantel umgibt den ähnlich gestalteten, dunklen, inneren Kegel. Dieser enthält das noch unveränderte Gemisch von Leuchtgas und Luft. In jenem bläulichen Mantel werden die schweren Kohlenwasserstoffe des Leuchtgases in Wasserstoff (oder Grubengas) und Kohlenstoff zersetzt (S. 367). Letztrer aber wird durch die beigemischte Luft **sofort** zu

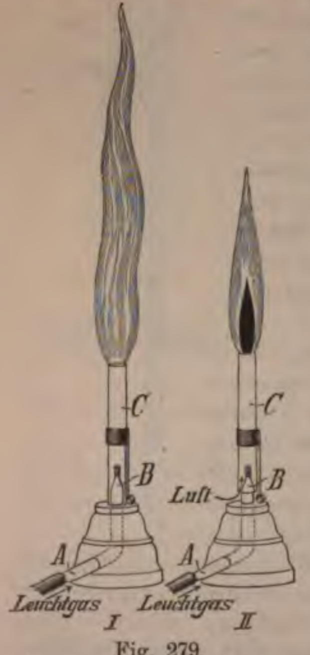


Fig. 279. Demonstration des Bunsenbrenners.

Kohlenoxyd oxydiert. Demgemäfs besteht der Mantelraum aus dem glühenden Gemisch von Wasserstoff, Grubengas, Kohlenoxyd und Stickstoff, von denen die ersten drei am Saum der Flamme vollständig (zu Kohlendioxyd und Wasserdampf) verbrennen. Eine Rufsabscheidung wird daher verhindert. Die Temperatur der entleuchteten Flamme ist gegenüber der der leuchtenden wesentlich erhöht; denn die Oxydationen erfolgen schneller und in einem gedrängteren Raum; ferner ist die seitliche Wärmestrahlung, wie sie von den glühenden Kohlenstoffteilchen der leuchtenden Flamme ausgeht, auf ein Minimum reduziert.

So hat Bunsen die Leuchtflamme des Leuchtgases in die Heizflamme verwandelt, welche bei allen Vorkehrungen, in denen das Leuchtgas als Heizgas dient, Verwendung findet. Man hat jedoch beim Anzünden einerseits darauf zu achten, dafs aus der Düse des Brenners reines Leuchtgas strömt, also die Luft, die etwa in der Gaszuführung vorhanden war, völlig ausgetrieben ist, anderseits darauf, dafs die Flamme nicht zu klein ist, also die Luft nicht in zu grofsem Überschufs eingesaugt wird. Sonst schlägt der Brenner beim Anzünden durch, d. h. es bildet sich schon an der Düse eine Flamme. Die Folge davon ist ein unregelmäfsiges Brennen der Hauptflamme, und ferner wird, was von grofsem Nachteil sein kann, der ganze Brenner durch das Düsenflämmchen bis zum Glühen erhitzt.

Ein Bunsenbrenner ist nun auch der eine Bestandteil einer Auerschen Gasglühlichtlampe. Wie die Fig. 280 zeigt, ist der Kopf desselben verbreitert und mit einem Drahtgewebe bedeckt. In der Mitte des letzteren ist ein flacher Kegel befestigt. Dieser trägt einen aus Magnesiumoxyd hergestellten Stab, in dessen gabelförmigem Ende der Glühkörper B hängt. Demnach hat die nichtleuchtende Flamme des Brenners die Form eines Hohlkegels, dessen äufsere Wand, an welcher die Flamme am heifsesten ist, vom Glühkörper umgeben ist. Dieser wird aus einem zylindrischen, gestrickten Baumwollgewebe angefertigt und daher auch „Strumpf“ genannt. Ist das Gewebe sorgfältig gewaschen, so wird es mit der wäfsrigen Lösung eines Gemisches von 99 % Thornitrat und 1 % Cernitrat (S. 259) imprägniert und nach dem Trocknen durch Abbrennen verascht. Um dem zurückbleibenden Aschenskelett eine gewisse Festigkeit und Form zu erteilen, wird es in einer Prefsgasflamme scharf geglüht. Die jetzt fabrizierten Strümpfe halten bis 1000 Brennstunden aus.



Fig. 280.
Gasglühlichtlampe.

Eine Gasglühlichtlampe verbraucht stündlich 110 *l* Leuchtgas und strahlt ein Licht von durchschnittlich 55 HK aus, liefert also bei gleichem Gaskonsum die 4 fache Lichtmenge einer Argandlampe. Dieser ist sie, abgesehen von der gröfseren Lichtmenge, auch vom hygienischen Standpunkt aus insofern überlegen, als sie nur den vierten Teil der Wärme, des Kohlendioxyds und des Wasserdampfs produziert.

Die vielen Verbesserungen, welche man an der Auerschen Gasglühlicht-

lampe angebracht hat, laufen im wesentlichen darauf hinaus, Leuchtgas und Luft im Brenner inniger zu mischen und die Luftzufuhr zur Flamme zu verstärken. In letztrer Hinsicht sind die Jenaer Lochzylinder und Lochglocken zu erwähnen.

Wie kommt es aber, dafs die Auersche Glühlichtlampe einen gröfseren Teil der dem Leuchtgas innewohnenden chemischen Energie in Licht umsetzt als die Argandlampe? Die höhere Temperatur der Bunsenflamme, die man zu 1700° bestimmt hat, vermag die Vorzüge der Glühlichtlampe allein nicht zu erklären, denn ein mit reinem Thornitrat hergestellter Strumpf verbreitet nur ein schwaches Licht. Erst die kleine Menge Ceroxyd im Strumpf bewirkt das hohe Leuchtvermögen. Man nimmt daher an, dafs der Cergehalt des Strumpfs katalytisch wirkt, indem er abwechselnd die Oxyde Ce_2O_3 und CeO_2 bildet, hierbei den Sauerstoff der Luft Atom für Atom an das Leuchtgas überträgt und auf diese Weise die Temperatur so steigert, dafs die Ceroxyde in hellste Glut geraten. Demnach sind die hocherhitzten Ceroxydteilchen der lichterregende feste Körper. Sie entsprechen den glühenden Kohlenstoffteilchen der Leuchtgas- oder Kerzenflammen, unterscheiden sich aber von diesen, abgesehen von der höheren Temperatur, dadurch, dafs sie in gröfserer Masse im Strumpf vorhanden sind und dauernd in demselben verbleiben. Das Thoroxyd aber wirkt nur als Träger der räumlich getrennten Ceroxydteilchen und fungiert als solcher deshalb vorzüglich, weil es von allen Erden hohen Hitzegraden am meisten widersteht, während die blofsen Ceroxyde ziemlich leicht zu kompakten, der katalytischen Wirkungen nicht mehr fähigen Massen zusammensintern würden.

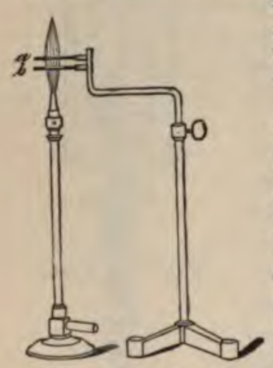


Fig. 281.
Ein Kohle- und ein Magnesiastäbchen bei hoher Temperatur.

Zerlegt man mittels eines Spektralapparats (s. später) die vom Gasglühlicht ausgehenden Strahlen, so zeigt sich, dafs unter denselben sehr viel schwächere Wärmestrahlen, aber um so intensivere, gelbes und grünes Licht bildende Strahlen vorhanden sind als im Spektrum einer Argandlampe. Diese Tatsache, welche wahrscheinlich durch die höhere Temperatur der Glühlichtlampe bedingt ist und deren stärkeres Lichttransformationsvermögen sehr gut zum Ausdruck bringt, ist schon erkennbar, wenn man zwei, je 1 mm dicke Stäbchen a und b (Fig. 281) aus Gaskohle bezw. gebranntem Magnesiumoxyd, welches etwas Ceroxyd oder Chromoxyd enthält, zugleich der hohen Temperatur eines mit Acetylen gespeisten Bunsenbrenners aussetzt. Das Magnesiastäbchen leuchtet viel heller als das Kohlestäbchen.

Das elektrische Licht, welches dem Gaslicht seit dem Jahre 1880 Konkurrenz macht, ist entweder Glühlicht oder Bogenlicht. Ersteres wird dadurch erzeugt, dafs ein dünner, schlingenförmig gebogener Kohlefaden, welcher innerhalb einer evakuierten Glasbirne mittels eingeschmolzener Platindrähte befestigt ist, durch einen zugeführten elektrischen Strom zum Glühen gebracht wird (Joule-Wärme). Der Kohlefaden der gewöhnlichen Glühlampen hat einen Widerstand von 220 Ohm. Beträgt die Spannung an seinen Enden 110 Volt, so wird er von einem Strom von 0,5 Amp. durchflossen. Die verbrauchte Stromenergie ist also $0{,}5 \cdot 110 = 55$ Watt. Hiervon gehen etwa 6% in Licht über. Die Intensität des letztren beträgt 18 HK. Durch eine Steigerung der Spannung würde zwar die Temperatur des Kohlefadens und entsprechend dem Stefanschen Gesetz auch die Lichtintensität erhöht, aber der Kohlefaden bricht leicht durch. In der neuen von Auer konstruierten elektrischen Glühlampe ist der Kohlefaden durch einen solchen von Osmium ersetzt, welches weit höhere Temperaturen als

hle aushalten kann. Diese Osmiumlampe verbraucht nur 1,5 Watt pro HK. enso ökonomisch leuchtet die Nernst-Lampe. Ihre Eigentümlichkeit teht darin, dafs der Glühkörper ein aus Magnesiumoxyd und edlen Erden gestelltes Stäbchen ist. Dasselbe erleidet zwar als Leiter zweiter Ordng beim Stromdurchgang Veränderungen, diese gleichen sich aber bei genwart der Luft wieder aus.

In den gewöhnlich gebrauchten Bogenlampen wird zwischen den gegenrstehenden Enden zweier vertikal gerichteter Kohlestäbe, von denen der obere, h mehr abnutzende und daher dickere Stab mit dem positiven, der untere mit n negativen Pol einer Dynamomaschine verbunden ist, ein Lichtbogen erzeugt. rselbe besteht aus losgelösten, in der Luft verbrennenden Kohleteilchen. Aber Leuchtkraft der Bogenlampe ist weniger durch den Lichtbogen, als durch die henden, etwa 3500° heifsen Enden der Kohlestäbe, namentlich des positiven, dingt. Bei 52 Volt Spannung und 14 Amp. Stromstärke wird ein Licht von 00 HK hervorgebracht. Da dieses wegen seines Glanzes sehr blendet, so werden Kohlestäbe von einer Opalglasglocke umgeben, die aber 50% des Lichts sorbiert. Daher kommen nur 600 HK zur Geltung, so dafs pro HK 1,2 att verbraucht werden, mithin nicht halb soviel wie beim gewöhnlichen Glühht. Durch eine oberhalb der Glocke angebrachte Vorrichtung werden die Kohleibe je nach ihrem Verbrauch wieder auf den passenden Abstand zusammenschoben. — Eine sehr erfolgreiche Verbesserung des Bogenlichts ist im Jahre 901 durch Bremer eingeführt. Beim Bremer-Licht sind die Kohleibe, welche viel Magnesiumoxyd und Flufsspat enthalten, unter einem Winkel n 17° nach unten gerichtet und werden während des Stromdurchgangs weit seinander gezogen. Hierdurch entsteht ein breiter Lichtbogen, in welchem ie Bitter- und Kalkerde sehr hell glühen. Die Bremer-Lampe entspricht so einer Gasglühlichtlampe, deren Erden auf elektrischem Wege eine Temperar von über 3000° erteilt wird. Die die Kohlestäbe umgebende Glasglocke t mit einem gleichmäfsigen und daher nicht blendenden, gelblichen, der Sonne hnlichen Licht erfüllt. Dasselbe gibt die Farben der Umgebung sehr getreu ieder und verbraucht nur den 9. Teil der Stromenergie der gewöhnlichen Bogenlampen. In den kleineren Lampen beträgt es 1750 HK, in den gröfseren is zu 50 000 HK.

In der auf S. 378 folgenden, für das Jahr 1900 gültigen Tabelle sind die gebräuchlichen Beleuchtungsmittel übersichtlich zusammengestellt.

Welches Beleuchtungsmittels man sich in den einzelnen Fällen bedienen wird, hängt von lokalen Verhältnissen und von dem Zweck ab, den man erreichen will. Auf jeden Fall sind für das Sehen in der Nähe die Beleuchtungskörper in solcher Zahl und in solcher Art anzubringen, dafs das Objekt mit mindestens 10 HK (welche in der Entfernung von 1 m aufgestellt wären) beleuchtet wird. Dabei ist zu berücksichtigen, dafs die Beleuchtung E aufser von der Intensität der Lichtquelle J noch von der Entfernung r und dem Neigungswinkel α der Lichtstrahlen abhängt, und zwar stehen diese Gröfsen in der durch die Formel

$$E = \frac{J \cdot \sin \alpha}{r^2}$$

ausgedrückten Beziehung. Ferner aber kann die Beleuchtung noch wesentlich durch die Reflexion des Lichts verstärkt werden, und in dieser Hinsicht ist in geschlossenen Räumen die Farbe der Wände und Möbel von grofsem Einflufs. Ein mit Eichenholz getäfeltes Zimmer setzt für eine gewisse Beleuchtung die 3 bis 4 fache Lichtmenge wie ein Zimmer mit weifs getünchten Wänden voraus.

Tabelle der Beleuchtungsmittel gültig für das Jahr 1900.

Beleuchtungsmittel	Lichtstärke HK	Konsum pro Stunde	Preis des Leuchtmittels M.	Preis für 1000 HKSt M.
Wachskerze	1.2	0.0077 kg	à kg 3,90	30,00
Stearinkerze	1.2	0.0092 kg	à kg 1.42	13,00
Ölgasbrenner	10.0	35 l	à cbm 0.45	1,55
Petroleumlampe, 14 linig	27.0	0.100 l	à l 0,20	0,74
Leuchtgas im Schnittbr.	11.0	127 l	à cbm 0,13	1,50
Leuchtgas im Argandbr.	20.0	157 l	à cbm 0,13	1,02
Leuchtgas in der Wenhamlampe	400.0	1600 l	à cbm 0,13	0,50
Acetylenbrenner	25.0	15 l	à kg CaC_2 0,25	0,52
Gasglühlicht, Leuchtgas	55.0	110 l	à cbm 0,13	0,36 mit Strumpf
Gasglühlicht, Wassergas	80.0	250 l	à cbm 0,02	0,07 mit Strumpf
Elektr. Glühlicht	18.0	54 Watt	à Kilowatt 0,56	1,92 inkl. Ersatz
Elektr. Bogenlicht	600.0	728 Watt	à Kilowatt 0,56	0,70 inkl. Ersatz

Trotz der grofsen Erfindungen auf dem Gebiete des Beleuchtungswesens ist der Prozentsatz der chemischen oder elektrischen Energie, den man in Licht überzuführen vermocht hat, doch immer noch gering geblieben. Diesen Prozentsatz zu erhöhen und schliefslich ein Licht ohne Wärme herzustellen, ist der Zukunft vorbehalten.

§ 92.

Die Sprengstoffe.

Das **Schiefspulver** oder **Schwarzpulver** ist das älteste, seit etwa 600 Jahren verwendete Spreng- und Schiefsmittel.

Bringt man in ein Reagensglas, in welchem eine kleine Menge (5 g) Salpeter, Kaliumnitrat KNO_3, etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt ist, ein erbsengrofses Stück Schwefel, so verbrennt letztrer auf Kosten des vom Salpeter abgegebenen Sauerstoffs unter blendender Lichterscheinung und so starker Wärmeentwicklung, dafs der untere Teil des Glases abschmilzt. Ähnlich, nur etwas weniger heftig ist der Vorgang, wenn man statt des Schwefels Holzkohle benutzt. Ferner verbrennt ein Holzkohlestäbchen, welches an sich nach dem Anzünden an der Luft nur schwach glimmt und sehr bald wieder erlischt, mit explosionsartiger Geschwindigkeit, wenn es zuvor mit konzentrierter Salpeterlösung imprägniert und getrocknet ist.

Das Schwarzpuvler ist ein Gemisch der drei Stoffe: Salpeter, Schwefel und Kohle. Bei seiner fabrikmäfsigen Gewinnung wird der Salpeter in der reinsten, namentlich chlorfreien Form des Kaliumnitrats, der Schwefel als

angenschwefel, und die Kohle meistens in Gestalt der leicht entzündlichen, nicht llig entgasten Faulbaumkohle angewendet. Die Bestandteile werden, nachdem für sich in Kugelmühlen fein gemahlen sind, in einer rotierenden, Pockholzgeln enthaltenden Ledertrommel innig gemischt. Die Gewichtsmengen des lpeters, des Schwefels und der Kohle weichen zwar je nach dem Zweck des hwarzpulvers etwas von einander ab, nähern sich aber im allgemeinen dem rhältnis 75 : 9 : 15. Das lockre Gemisch dieser Stoffe ist als Schiefs- und rengpulver noch wenig geeignet, findet aber unter der Bezeichnung Mehl- ılver zur Anfertigung von Raketen und andern Feuerwerkskörpern Verndung.

Berührt man eine kleine Menge dieses (selbst bereiteten) Mehlpulvers mit nem mindestens auf 300° erhitzten Eisendraht, so verpufft es, d. h. exodiert geräuschlos, unter Bildung eines weifsen Rauchs. Werden aber etwa g Mehlpulver in einem mit einem Pfropfen fest verschlossenen Reagensglas hitzt (Vorsicht!), so findet die Explosion mit Knall statt, und das Glas ird in feine Teilchen zertrümmert. Offenbar sind diese Erscheinungen die olge der Entwicklung grofser Gasmengen. Im wesentlichen wirken die Stoffe nes Gemisches nach der Gleichung:

$$2\,KNO_3 + S + 2\,C = K_2SO_4 + N_2 + 2\,CO$$

ufeinander ein. Der Rauch rührt demnach vom Kaliumsulfat her, und die ase sind hauptsächlich Stickstoff und Kohlenoxyd. Entsprechend jener Gleichung zeugen 258 g Schwarzpulver 67,2 *l*, also 1000 g Schwarzpulver 260 *l* Gas, obei letztres auf den Normalzustand bezogen ist. Aber die Explosion ist von ner erheblichen Wärmeentbindung begleitet. Da die Bildungswärme

des Salpeters (K, N, 3 O) $= +$ 119 500 cal,
des Kaliumsulfats (2 K, S, 4 O) $= +$ 344 600 cal,
des Kohlenoxyds (C, O) $= +$ 29 000 cal

trägt, so werden von 258 g Schwarzpulver 163 600 cal, also von 1000 g chwarzpulver 634 000 cal frei gemacht. Eine annähernd so grofse Wärmeenge ist auch durch kalorimetrische Untersuchungen ermittelt. Diese Reakonswärme erhitzt die Produkte der Explosion auf eine Temperatur, welche an auf 1800° schätzt. Eine genaue Berechnung derselben ist noch nicht öglich, weil man für hohe Temperaturen und Drucke die spezifischen Wärmen er Stoffe nicht kennt. Bei 1800° und gewöhnlichem Druck würde das Gasolumen von 260 *l* nach dem Gay-Lussacschen Gesetz den Raum von 1976 *l*, so, wenn das spezifische Gewicht des Schwarzpulvers 1,5 gesetzt wird, einen 900 mal so grofsen Raum als das Pulver selbst einnehmen. Indessen ist nter den bei der Explosion des Schwarzpulvers obwaltenden Umständen der usdehnungskoeffizient der Gase weit kleiner als 0,00367, und daher ist jenes rgebnis der Rechnung zu hoch.

Immerhin machen es diese Erörterungen begreiflich, dafs die dem chwarzpulver innewohnende chemische Energie zu gewaligen mechanischen Arbeitsleistungen befähigt ist. Denn ist eine enge Schwarzpulver in einem Raum eingeschlossen, sei es etwa 1 m tief im ohrloch eines Felsens, sei es im Lauf einer Flinte oder einer Kanone, in

welchem hinter der Pulverladung direkt das Geschofs liegt, und wird nun das Pulver durch eine Zündvorrichtung an einer einzigen Stelle auf 300° erhitzt, so geht sehr schnell durch die ganze Pulvermasse die Verbrennung vor sich; es entstehen Gase, welche im ersten Moment, besonders infolge der hohen Reaktionswärme, aufserordentlich stark komprimiert sind und in ihrem Bestreben, sich auszudehnen, die Felsen zertrümmern oder das Geschofs fortschleudern.

Dafs die Verbrennungswärme des Schwarzpulvers sehr grofs sein mufs, macht folgender Versuch anschaulich. Eine Nufsschale fülle man mit einem Gemisch aus 3 Gewt. Salpeter, 1 Gewt. Schwefel und 1 Gewt. trocknen, feinen Sägespänen, stecke eine kleine Silbermünze senkrecht hinein und entzünde das Gemisch mit einem glühenden Draht. Es brennt langsamer als das Mehlpulver ab, und die entbundene Wärmemenge genügt, die Münze zu einer glühenden Kugel zu schmelzen, ohne dafs die Nufsschale erheblich angegriffen wird. — Ganz besonders wichtig für das Verständnis der Wirksamkeit des Schwarzpulvers ist folgender Versuch (Fig. 282). Auf das in einem gröfseren Behälter befindliche Wasser setze man eine breite Korkscheibe A, welche auf einem kleinen Blech 2 bis 3 g Mehlpulver trägt, und stülpe darüber eine 2 bis 3 l grofse Glocke, so dafs diese auf einem niedrigen Dreifufs ruht. Der Tubus der Glocke enthält in einem Pfropfen einerseits den (eingefetteten) Glasstab B, an dessen unterem Ende ein Stückchen glimmende Sprengkohle angebracht ist, anderseits das Rohr C. Saugt man nun durch den Schlauch D die Luft aus der Glocke, so dafs die Korkscheibe durch das aufsteigende Wasser bis nahe unter die Sprengkohle gehoben wird, verschliefst dann den Schlauch mittels eines Quetschhahns und schiebt den Stab B hinab, bis das Pulver sich entzündet, so wird die Korkscheibe samt dem Wasser durch die sich bildenden Gase plötzlich bis fast zum Glockenrand herabgedrückt. Da sich aber die Gase bald abkühlen, so steigt das Wasser wieder empor, aber nur so weit, dafs für die Gase ein Raum von etwa $^1/_2$ *l* bleibt, welcher also das vom Schwarzpulver eingenommene Volumen ungefähr um das 250fache übertrifft.



Fig. 282.
Aufsammlung der Pulvergase.

Da im Mehlpulver die Bestandteile locker nebeneinander liegen, so brennt es noch zu langsam ab, entmischt sich mit der Zeit und zieht leicht Feuchtigkeit an, ist also für Schiefs- und Sprengzwecke wenig tauglich. Schon seit dem 15. Jahrhundert beseitigt man diese Mängel des Mehlpulvers durch Komprimierung. Man bringt es durch Zusatz von Wasser in Form eines Teigs, prefst ihn unter dem Druck schwerer Walzen (Kollergang) zu schieferharten Platten und zerkleinert diese zu Körnern, welche man durch Siebe nach ihrer Gröfse ordnet und in rotierenden Holztrommeln unter Zusatz von Graphit poliert. In diesem dicht gemachten und gekörnten Schwarzpulver pflanzt sich die Verbrennung schneller durch die ganze Masse fort, und daher übt es viel kräftigere Wirkungen aus als das Mehlpulver. Es besitzt, wie man sagt, eine stärkere **Brisanz**, d. h. den Geschossen wird eine höhere **Durchschlagskraft** erteilt. Die Explosionsdauer von 1 kg Schwarzpulver, dessen Körner 1 bis 2 mm

grofs sind, beträgt $^1/_{100}$ Sekunde. Solches Pulver eignet sich für Jagdgewehre und war bis zum Jahre 1888 auch für die Infanteriegewehre in Gebrauch. Die Feldartillerie bedient sich eines aus 5 bis 10 mm grofsen Körnern bestehenden Schwarzpulvers, welches weniger brisant ist, weil ein einzelnes Korn zur vollständigen Verbrennung einer etwas längeren Zeit bedarf. Ein derartiges Pulver ist für artilleristische Zwecke deshalb erforderlich, weil es eine gewisse Zeit kostet, das schwere Geschofs in Bewegung zu setzen (Überwindung der Trägheit), und weil die Gasentwicklung sich allmählich steigern und ihr Maximum erst dann erreichen mufs, sobald das Geschofs das Geschützrohr verläfst. Dagegen würde ein kleinkörniges, sehr brisantes Schwarzpulver bei dem grofsen Quantum der Ladung einer Kanone das Geschützrohr deformieren, wenn nicht gar zersprengen. Noch grobkörniger mufs daher das Pulver der Festungsartillerie sein. Dasselbe besteht aus sechsseitigen, mit Luftkanälen versehenen, unter hohem Druck geprefsten Prismen, von denen jedes ein Gewicht bis zu 100 g hat. Die schwersten, zur Verteidigung der Häfen und Küsten bestimmten Geschütze werden mit dem braunen prismatischen Pulver geladen, welches auf 79 Gewt. Salpeter 3 Gewt. Schwefel und 18 Gewt. braune, nur teilweise entgaste Strohkohle enthält und daher zwar weniger brisant ist, aber gröfsere Gasmengen entwickelt. Die Firma Krupp hatte nach der Weltausstellung in Chicago ein solches Hafengeschütz geschickt, mit welchem man mittels einer Ladung von 115 kg braunen prismatischen Pulvers ein 215 kg schweres Geschofs abschiefsen konnte, welches nach 70 Sekunden das 20 km weite Ziel erreichte und in seiner Bahn bis zu der erstaunlichen Höhe von 6540 m emporstieg. Noch gröfsere (13 m lange) Kanonen, aus denen 800 kg schwere Geschosse mittels einer Ladung von 435 kg Pulver abgefeuert werden, sind in England (von Armstrong) konstruiert.

Sollen in festem Gestein (in Steinbrüchen, bei Tunnelbauten, im Bergbau) Sprengungen vorgenommen werden, so wendet man die später zu beschreibenden Sprengmittel an, deren Brisanz die des Schwarzpulvers bei weitem übertreffen. Letztres ist dagegen in Salz- und Kohlenbergwerken vorzuziehen, weil hochbrisante Sprengmittel die Salz- und Kohlenmassen zu sehr zerstäuben würden. Die Sprengungen werden in der Weise vorbereitet, dafs man durch Hand- oder Maschinenarbeit 1 bis 1,5 m tiefe Bohrlöcher anfertigt, in dieselben ein gewisses Quantum des betreffenden Sprengmittels befördert, dieses mit der Zündvorrichtung versieht und den übrigen Raum des Bohrlochs mit Sand ausfüllt. Das einfachste Zündmittel ist die Bickfordsche Zündschnur, eine dünne Hanf- oder Guttapercharöhre, die mit Mehlpulver gefüllt ist, welches so langsam abbrennt, dafs dem Arbeiter genügend Zeit bleibt, sich in Sicherheit zu bringen.

Zu einem Demonstrationsversuch fülle man eine etwa 10 cm lange, starkwandige, in einem Stativ aufrecht befestigte Blechhülse, deren Boden in einem Pfropfen die Zündschnur trägt, mit ungefähr 5 g gekörnten Schwarzpulvers. Bald nach dem Anzünden des hervorragenden Endes der Schnur erfolgt die Explosion (Fig. 283). In anderen Fällen wird die Zündung auf elektrischem Wege ausgeführt. Man steckt in die Sprengladung ein mit Knallquecksilber

(s. später) versehenes Zündhütchen, in welchem eine mit den Leitungsdrähte bundene Funkenstrecke angebracht ist, und erregt den Funken mittels eine duktoriums.

Das Knallquecksilber ist auch das Mittel,[1]) um die Pulverl der Jagd- und Infanteriegewehre, sowie seit kurzem auch die der Kanon entzünden. Ferner wird die Sprengstoffladung innerhalb der Granaten- und pedogeschosse im Moment, wo diese auf das Ziel treffen, durch den Rück eines Bolzens gegen eine in jener Ladung befindliche Knallquecksilber zur Explosion gebracht. Das Knallquecksilber ist wahrscheinlich das Merk $C_2N_2O_2Hg$ der zweibasischen Knallsäure $H-O-N=C=C=N-O$ Es wird in Mengen von höchstens 2 Fabriken, die wegen der Explosions von menschlichen Niederlassungen weit entfernt liegen, dargestellt, indem ma Lösung von Quecksilber in überschü Salpetersäure auf Alkohol wirken läfst. Verbindung scheidet sich beim Erkalt weifsen Krystallblättchen ab. Diese man unter Hinzufügung einer Leimlösu Salpeter und Antimontrisulfid, körnt si drückt sie nach dem Trocknen in M von 19 mg bis 2 g in Hütchen von K blech. Die Masse explodiert sofort Flammenerscheinung durch einen Stofs Schlag oder beim Erhitzen auf 187°. Explosion beruht auf der nach der Glei $C_2N_2O_2Hg = 2CO + N_2 + Hg$ erfolg Zersetzung der Molekel. Da sich h grofse Gasmengen entwickeln, so dien Knallquecksilber auch als Geschofs treib Mittel, und zwar in den Revolverpat Man prüft die Wirksamkeit des Knall silbers, indem man einen mit 3 g Masse beladenen Zünder B (Fig. 28 die Bohrung eines im Längsschnitt ge neten 8 cm hohen und 5 cm dicken, matischen Bleiklotzes A bringt und d plosion mittels einer Zündschnur C be Die links stehende Zeichnung der stellt dar, wie das Blei trotz seiner keit, und obwohl den Gasen der Austritt aus der Bohrung freisteht,



Fig. 283.
Zündung einer Pulverladung mittels einer Zündschnur.

---

1) Das Knallquecksilber ist im Jahre 1799 von Howard erfunden. Aber m Jahrzehnte vergingen noch, ehe man die früheren Steinschlofsgewehre (Stahl, Feue Pulvertenne) durch die auf dem Gebrauch des Knallquecksilbers beruhenden Perku gewehre ersetzte.

ie Explosion in vier Stücke auseinandergerissen ist, ein Beweis für die enorme risanz des Knallquecksilbers. [1])



Fig. 284.
Sprengwirkung des Knallquecksilbers.

Von den vielen dem Schwarzilver ähnlichen Erzeugnissen sei och ein Gemisch erwähnt, welches an erhält, wenn man zu 24 Gewt. eschmolzenen Kolophoniums 18 ewt. Schwefel, 1 Gewt. Kohlepulr und 57 Gewt. Salpeter hinzufügt. iese Masse wird als Brandsatz zur illung von Brandgranaten geaucht, mittels deren man entrnt liegende Ziele in Brand hiefst. Sie hat auch insofern ein teresse, als sie an die ursprüngche Verwendung der aus Salpeter, hwefel und Kohle zusammengetzten Gemische erinnert.

Über die Erfindung des chiefspulvers ist mit Sicherhei r wenig bekannt. Die Völker des klassischen Altertums hatten von demselben keine enntnis. Dagegen wird erzählt, dafs die Chinesen seit dem ersten Jahrhundert n. Chr. aus m Gemisch von Salpeter, Schwefel und Kohle Raketen anfertigten, welche sie an Pfeile festigten und nach dem Anzünden in die feindlichen Lager schleuderten. Indessen ll es ihnen völlig fern gelegen haben, jenes Gemisch für Schiefszwecke zu verwenden. — cher nun ist es, dafs man im 6. Jahrhundert n. Chr. im Heere des oströmischen eichs mit der Schwarzpulvermischung vertraut war, und dafs sich Konstantinopel folgenden Jahrhundert der Angriffe der Araber mit bestem Erfolg erwehrte, indem die Flotten derselben durch Fackeln aus Schwarzpulver in Brand setzte. Diesem der Geschichte als griechisches Feuer bezeichneten Verteidigungsmittel ist hauptsächlich zuzuschreiben, dafs die Araber davon absahen, von Osten her in Europa nzudringen. Auch leistete es dem oströmischen Reiche noch Jahrhunderte lang gute ienste im Kampfe gegen die Feinde, von denen es so oft von Norden her bedroht urde. Erstaunlich ist es, dafs man das Geheimnis jener Brandfackeln so lange zu wahren rstand. — Wann und wo das Schwarzpulver als geschofstreibendes Mittel zuerst in nwendung kam, ist nicht festgestellt. Vielmehr ist anzunehmen, dafs die Erfindung mehreren Stellen gleichzeitig gemacht worden ist. Über die Person des Mönches erthold Schwarz, den man früher als den Erfinder des Schiefspulvers nannte, weifs an mit Sicherheit nichts. Von Schlachten, welche in verschiedenen Ländern während s 13. Jahrhunderts ausgefochten wurden, wird berichtet, dafs man sich gegossener eschütze bediente, aus denen eiserne Kugeln vermittels des Schwarzpulvers abgeschossen urden. Im 14. Jahrhundert tauchten an mehreren Orten Pulverfabriken und Geschützefsereien auf. Eine der ersten Pulverfabriken entstand in Spandau im Jahre 1344. ber die Vervollkommnung der Geschütze und namentlich der Handfeuerwaffen machte r langsame Fortschritte. Diese waren erst der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts rbehalten.

Das Dynamit. Seit einigen Jahrzehnten sind infolge der Fortschritte r Chemie eine Anzahl neuer Spreng- bezw. Schiefsmittel bekannt geworden, elche an Wirksamkeit das Schwarzpulver mehrfach übertreffen. Eins der ftigsten unter ihnen ist das Glycerinnitrat (fälschlich Nitroglycerin

1) Noch kräftiger wirkt das Knallsilber, von welchem kleine Mengen zur erstellung der Knallerbsen und der in den Knallbonbons enthaltenen Petarden dienen.

genannt). Dasselbe entsteht, wenn man Glycerin (S. 170 u. 171) tropfenweise zu einem gekühlten Gemisch gleicher Raumteile konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure fliefsen läfst nach der Gleichung:

$$C_3H_5(OH)_3 + 3\,HNO_3 = 3\,H_2O + C_3H_5(NO_3)_3.$$

Beim Eingiefsen des Reaktionsgemisches in Wasser scheidet sich das Glycerinnitrat als farbloses Öl vom spezifischen Gewicht 1,6 ab. Wird es durch Erwärmen an der Oberfläche entzündet, so verbrennt es langsam mit Flammenerscheinung und in der Regel ohne Explosion. Diese aber erfolgt stets, und zwar mit äufserster Heftigkeit, wenn innerhalb seiner Masse ein Knallquecksilberzünder zur Detonation gebracht wird. Durch die ihm hierdurch erteilte Erschütterung zerfällt seine Molekel nach der Gleichung:

$$4\,C_3H_5(NO_3)_3 = 12\,CO_2 + 10\,H_2O + 6\,N_2 + O_2$$

in ausschliefslich gasförmige Stoffe, welche im Normalzustand für je 1 kg Glycerinnitrat den Raum von 715 *l* einnehmen würden. Da die Bildungswärme eines Mol Glycerinnitrat 98000 cal ist, so beträgt die bei der Explosion von 1 kg desselben entbundene Wärme 1615000 cal, und da ferner die Zersetzungsprodukte auf mindestens 3000° erhitzt werden, so vermag 1 kg Glycerinnitrat ungefähr das fünffache Gasvolumen (bezogen auf 1 Atm.) zu entwickeln wie die gleiche Gewichtsmenge Schwarzpulver. Ferner kommt noch die aufserordentlich geringe Zeitdauer von $^1/_{50000}$ Sekunde zur Geltung, in welcher die Explosion einer 1 kg schweren Glycerinnitratmasse erfolgt. In Anbetracht dieser hohen Brisanz, welche sich leicht dadurch erklärt, dafs sich die brennbaren Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff sowie der zur Verbrennung nötige Sauerstoff innerhalb der Molekel des Sprengstoffs befinden, also einander sehr nahe sind, ist es verständlich, dafs das Glycerinnitrat dem Schwarzpulver an Wirksamkeit um das 7 bis 8fache überlegen ist. Es entspricht gleichsam einer auf ein Minimum komprimierten Gasmasse, welche bei plötzlicher Aufhebung des Drucks eine gewaltige mechanische Arbeit zu leisten vermag.

Indessen zeigte sich, dafs die praktische Handhabung des blofsen Glycerinnitrats mit grofser Gefahr verbunden war. Erst dem Schweden Nobel gelang es im Jahre 1867, ihm die für die Praxis geeignete Form zu geben. Er mischte 3 Gewt. Glycerinnitrat mit 1 Gewt. Kieselgur (S. 193) zu einer plastischen, Dynamit genannten Masse, welche infolge jenes an sich indifferenten Zusatzes gegen Druck und Stofs nicht sehr empfindlich ist. Das Dynamit kommt in Form von etwa 6 bis 10 cm langen, mit Pergamentpapier umhüllten Patronen in den Handel. Für Arbeiten in festem Gestein (Gotthard-Tunnel) ist es das am meisten gebrauchte und wohlfeilste Sprengmittel, welches sich ohne Gefahr handhaben läfst, falls es nicht zu kalt, und das benutzte Glycerinnitrat säurefrei ist.

Die Schiefsbaumwolle. Wegen der weichen Konsistenz des Dynamits und seiner Unzuverlässigkeit in der Kälte mufste man von seiner Verwendung für Schiefszwecke absehen. Dagegen boten die Produkte der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure auf Cellulose (S. 170) diejenigen Mittel dar, welche seit 10 bis 15 Jahren eine aufserordentliche Verbesserung der Feuerwaffen herbeiführen konnten. Läfst man in einem Gemisch von 1 Gewt. konzentrierter Salpetersäure und 2 Gewt. konzentrierter Schwefelsäure gereinigte Baumwolle

(Verbandwatte) 10 bis 15 Minuten liegen und wäscht alsdann mit Wasser jede Spur von Säure heraus, so zeigt sie sich nach dem Trocknen äußerlich kaum verändert. Aber sie verbrennt beim Anzünden fast momentan. Dies beruht darauf, daß drei NO_3-gruppen an die Stelle dreier Hydroxyle getreten sind:

$$C_6H_{10}O_5 + 3\,HNO_3 = C_6H_7O_2(NO_3)_3 + 3\,H_2O.$$

Das entstandene Cellulosetrinitrat, welches ebenso, wie das Glycerinnitrat, eine chemische Verbindung, kein Gemisch, ist, führt den Namen Schießbaumwolle. Bei seiner fabrikmäßigen Gewinnung hat man auf die vollständige Umwandlung der Baumwolle in das Trinitrat und auf die sorgfältigste Reinigung desselben nach der Wirkung des Säuregemisches zu achten, damit das Produkt von gleichmäßiger Beschaffenheit und hinreichender Beständigkeit ist.

Die Schießbaumwolle ist das Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe moderner Spreng- und Schießmittel geworden. Ohne alle Zusätze wendet man sie in Form von Prismen oder Zylindern, die durch Komprimierung der zu einem Brei gemahlenen Masse mittels eines Drucks von 600 Atmosphären hergestellt werden, hauptsächlich nur im Artilleriewesen, und zwar zur Füllung der Granaten und der Torpedos an. Letztre werden entweder als Kontakttorpedos zur Sperrung der Häfen unter Wasser verankert, oder sie werden von einem Torpedoboot in Form von 2 bis 3 m langen Geschossen abgeschleudert, welche sich vermöge einer in ihnen eingeschlossenen und mit Druckluft betriebenen Maschine gleich einem kleinen Schraubendampfer unter Wasser bis an das feindliche Schiff bewegen und dasselbe mit ihrer sich auf 120 kg belaufenden Schießbaumwollladung in die Luft sprengen sollen.

Die komprimierte Schießbaumwolle verträgt Stoß und Schlag und läßt sich ohne Gefahr mit dem Messer schneiden. Aber durch einen mit einer genügenden Menge Knallquecksilber versehenen Zünder explodiert sie mit großer Heftigkeit. Die Cellulosetrinitratmolekel zerfällt nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_7O_2(NO_3)_3 = 7\,H_2O + 3\,CO_2 + 9\,CO + 3\,N_2,$$

ergibt also, wie das Glycerinnitrat, keinen Rauch, sondern nur Gase, wie wenn sie selbst eine zu einer festen Substanz komprimierte Gasmasse wäre. Da sich die auf 0° und 760 mm Druck bezogenen Gase pro kg Schießbaumwolle zu 820 l und die Zersetzungswärme auf 1 080 000 cal [1]) berechnet, da ferner die sich bei der Explosion entwickelnde Temperatur zu 2600° annehmen läßt, und die Explosionsdauer der des Glycerinnitrats gleichkommt, so übt die Schießbaumwolle die 4 bis 5 fache Wirkung des Schwarzpulvers aus.

Von der lebhaften Brisanz des Cellulosetrinitrats kann man sich durch den Versuch überzeugen. Auf ein Stück Asbestpappe lege man etwas Schwarzpulver und bedecke es mit einer kleinen Menge lockrer, selbst herzustellender Schießbaumwolle. Diese verpufft, wenn man der Pappe einen Argandbrenner unterschiebt, bereits bei 180°, und zwar so rasch, daß das Schwarzpulver noch unversehrt bleibt.

Wegen der starken Brisanz der Schießbaumwolle mußte man bisher darauf verzichten, sie als geschoßtreibendes Mittel zu benutzen. Dagegen hat man es verstanden, sie in eine solche Form, nämlich die des Blättchenpulvers oder rauchschwachen Schießpulvers, überzuführen, in welcher

1) Die Bildungswärme des Cellulosetrinitrats ist + 195 000 cal.

sie sich seit dem Jahre 1888 zum Laden der Handfeuerwaffen des Heeres so vorzüglich bewährt hat, daſs das Schwarzpulver für diese Zwecke fast ganz auſser Gebrauch gekommen ist. Die Anwendbarkeit des Blättchenpulvers beruht auf der merkwürdigen Erscheinung, daſs die gemahlene und getrocknete Schieſsbaumwolle in Äthylacetat oder Aceton zu einer gelatineähnlichen Masse aufquillt, welche sich zu papierdünnen, hornartigen Blättern walzen läſst und eine bedeutende Schwächung der Brisanz zeigt, ohne an Wirksamkeit der Schieſsbaumwolle erheblich nachzustehen. Jene Blätter werden in kleine Quadrate zerschnitten und oberflächlich mit Graphit überzogen, damit die Entstehung elektrischer Funken, die bei der Reibung etwa auftreten könnten, ausgeschlossen ist. Abgesehen von der ganz schwachen Rauchentwicklung besteht der Vorzug des Blättchenpulvers vor dem Schwarzpulver hauptsächlich in dem kräftigeren Antrieb, welchen es den Geschossen erteilt. Infolgedessen konnte man das Kaliber der Gewehre von 11 auf 8 mm reduzieren, das Gewicht der Pulverladung von 5 auf 2,5 g und das der Geschosse von 25 auf 14,5 g verringern, so daſs Magazingewehre eingeführt werden konnten. Auſserdem erlangte man eine höhere Sicherheit im Treffen, und ferner wurden die Flugweite und Durchschlagskraft der Geschosse wesentlich vergröſsert.

Die Schieſsbaumwolle bildet auch mit Glycerinnitrat eine Gelatine, und hierbei ergibt sich die überraschende Tatsache, daſs beide Stoffe zu einem Produkt erstarren, welches sich ohne Gefahr abbrennen läſst und eine so geschwächte Brisanz besitzt, daſs es für die Geschosse der Kanonen als treibendes Mittel dienen kann. Der in der englischen Artillerie gebrauchte Cordit, der die Form federkieldicker Röhren hat, besteht aus 37 % Schieſsbaumwolle, 58 % Glycerinnitrat und 5 % Vaseline. Statt der Schieſsbaumwolle mischt man dem Glycerinnitrat auch das Cellulosedinitrat $C_6H_8O_3(NO_3)_2$ bei. Dieses entsteht aus der Baumwolle, wenn eine schwächere Salpetersäure auf dieselbe einwirkt. Unter der Bezeichnung Kollodiumwolle dient es seit einiger Zeit in der in einem Gemisch von Äther und Alkohol gelösten Form für photographische Zwecke und zur Fabrikation der künstlichen Seide (Artisella), sowie in der durch Zusammenkneten mit Kampfer erhaltenen gelatineartigen Gestalt zur Bereitung des Celluloids.[1]) Der in der italienischen Artillerie verwendete Ballistit besteht aus gleichen Gewichtsteilen Kollodiumwolle und Glycerinnitrat, also aus denselben Bestandteilen wie die schon länger im Bergbau als wirksamstes aller Sprengmittel bekannte Sprenggelatine, die aber brisanter ist, weil auf 8 % Kollodiumwolle 92 % Glycerinnitrat kommen.

§ 93.

Die Glasindustrie.

Allgemeine Eigenschaften des Glases. Das Glas ist ein amorphes, durchsichtiges, glänzendes, hartes, durch Schmelzvorgänge gewonnenes Kunstprodukt, welches wegen seiner Sprödigkeit leicht zerbricht, aber sich durch seine Wider-

1) Imitationen von Elfenbein, Schildpatt, Bernstein, Korallen etc.

tandsfähigkeit gegen Wasser und viele andere Flüssigkeiten sowie durch das 'ermögen, das Licht in seine farbigen Strahlen zu zerlegen, vorteilhaft auszeichnet. m ähnlichsten sieht ihm der in der Natur vorkommende Quarz, besonders er Bergkrystall. Dieser ist aber für sich allein äufserst strengflüssig und daer nicht formbar. Nun läfst sich fein verteilter Quarz oder Sand mit calcierter Soda zu einem Natriumsilikat zusammenschmelzen, dessen amorphe, durchchtige Masse dem Glas äufserlich sehr nahe kommt. Indessen genügt dieselbe egen ihrer zu hohen Sprödigkeit, leichten Schmelzbarkeit und besonders ihrer öslichkeit (Wasserglas) und Zersetzbarkeit bei weitem nicht den Anforderungen, elche man an das Glas stellt. Künstliche Silikate sind ferner die bei vielen ittenmännischen Arbeiten entstehenden Schlacken, die zumeist aus Calciumlikat bestehen. Zwar sind sie unlöslich in Wasser und auch, wofern sie langm abgekühlt sind, gegen Stofs und Schlag wenig empfindlich. Jedoch erarren sie krystallinisch und sind undurchsichtig, auch ist ihr Schmelzpunkt n sehr hoher, und daher ist Calciumsilikat für die Glasbereitung ebenfalls ngeeignet.

Aber durch *Kombination der Natrium- und Calciumsilikate* rgeben sich Mischungen, welche alle diejenigen Eigenschaften aufweisen, die dem lase zukommen. In der Tat *ist das gewöhnliche Glas ein Natrium-'alciumsilikat.*

Das Glas ist amorph und daher durchsichtig, besitzt ein hohes Brechungsnd Zerstreuungsvermögen für Licht, aber ein geringes Leitvermögen für lektrizität und Wärme. Weil es die Wärme schlecht leitet, zerspringt es icht bei einseitiger Erhitzung, um so leichter, je dicker die Masse ist, und je chneller sie bei ihrer Bearbeitung von der Schmelzhitze auf gewöhnliche 'emperatur abgekühlt wurde. Nach langsamer Kühlung vermag das Glas icht blofs Temperaturunterschiede, sondern auch Stöfse leichter zu vertragen, t also weniger spröde. Eine auf dem Glase ruhende Last kann ziemlich chwer sein, bis dasselbe zerdrückt wird. Den Druck von 50 Atmosphären, den ine in einem Glasrohr eingeschlossene Gasmasse ausübt, hält das Rohr schon ei einer Wandstärke von 1 bis 2 mm aus. Die auf Weifsglut erhitzte Glasnasse läfst sich giefsen. Doch ist es für die Bearbeitung derselben wichtig, dafs ie (wie jeder amorphe Körper S. 117) in den flüssigen Zustand nur ganz allnählich übergeht. Bei heller Rotglut ist sie noch so zähflüssig, dafs sie durch Blasen der Pressen jedwede Form annimmt und diese beim Abkühlen beibehält. Auch assen sich Glasstücke von nahezu gleichem Ausdehnungskoeffizienten dauernd neinander schmelzen. Die Schmelzbarkeit des Glases und daher auch seine Bearbeitbarkeit nehmen mit steigendem Gehalt an Kalk und Kieselsäure ab. Anderseits aber wird es unter diesen Umständen widerstandsfähiger gegen hemische Einflüsse. Die an Natron reichen Gläser geben solches schon an las Wasser ab, wie man es besonders leicht an den „erblindenden“ Fenstern der ewächshäuser beobachten kann. Im allgemeinen läfst sich die Beständigkeit weier Glassorten gegen Chemikalien beurteilen, wenn man etwa 20 g derselben n Pulverform und von gleicher Korngröfse mit je 100 g Wasser ungefähr 0 Minuten in dem nämlichen Wasserbad auf 100° erwärmt und dann den iltraten gleichviel Phenolphtaleïnlösung zusetzt. Je dunkler die hierdurch

entstehende Rötung ist, um so schlechter ist die Glassorte (Kolorimetrische Methode). Die natronreichen Gläser sind nicht blofs gegen Wasser, sondern auch gegen Säuren und Basen empfindlich; von ersteren wird dem Glase Natron, von letztren Kieselsäure entzogen.

Herstellung der Glaswaren. Als Rohstoffe zur Fabrikation des Glases dienen pulverisierter Quarz oder Sand, calcinierte Soda und Calciumkarbonat in Form von Marmor oder Kreide. Statt der Soda wird in grofsen Mengen das Natriumsulfat gebraucht; doch ist in diesen Fällen Kohlepulver zuzufügen, damit die Silikatbildung nach der Gleichung:

$$2\,Na_2SO_4 + C + 2\,SiO_2 = 2\,Na_2SiO_3 + CO_2 + 2\,SO_2$$

erfolgen kann. Für rohere Waren, wie für gewöhnliche Flaschen, verwendet man vielfach Glasbruch, Mergel, Lehm, Basalt, Lava und selbst Schlacken. Die Massen werden im zerkleinerten Zustand nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, welche nach der Art der zu fabrizierenden Ware voneinander abweichen, gemischt. Im allgemeinen hat sich das als Glassatz bezeichnete Gemisch dann am brauchbarsten erwiesen, wenn es der Zusammensetzung $Na_2O, CaO, 6\,SiO_2$ entspricht, also 13,0 % Natriumoxyd, 11,7 % Kalk und 75,3 % Siliciumdioxyd, von letztrem also einen grofsen Überschufs, enthält.

Die Gefäfse, in denen der Glassatz eingeschmolzen wird, heifsen Glashäfen. Sie haben die Form zylindrischer, nach unten sich verjüngender Töpfe, deren Höhe etwa 60 cm, und deren Wandstärke 9 bis 12 cm beträgt. Man stellt sie aus möglichst reinem Ton her, damit sie der Hitze und dem Glassatz genügend widerstehen. Um das Schwinden des Tones während der Erhitzung zu verringern, fügt man ihm soviel Chamottepulver, d. h. bereits gebrannten und dann pulverisierten Ton, hinzu, dafs das Gemisch nach Zusatz von Wasser eben noch plastisch ist. Die geformten Häfen werden langsam getrocknet und in allmählich gesteigerter Hitze geglüht. 6 bis 10 solcher Häfen werden an der Innenwand eines aus feuerfesten Steinen erbauten Ofens so aufgestellt, dafs sie von aufsen durch je eine Arbeitsöffnung zugänglich sind. Die Heizung des Ofens wird meistens mittels einer Regenerativfeuerung (S. 331) bewirkt. Durch diese wird nicht allein eine Verunreinigung des Inhalts der Häfen, die von den Flammen umspült werden, vermieden, sondern man erzielt auch eine bedeutende Ersparnis an Brennstoff und erreicht vor allem die hohen Temperaturen, bei denen der Glassatz zu einer fast gleichmäfsigen Masse schmilzt.

Das Einschmelzen des Glassatzes findet des Nachts statt, damit die Glasmasse am Tage verarbeitet werden kann. Sind nach Verschliefsung der Arbeitsöffnungen die Häfen auf eine Temperatur von etwa 1200° gebracht, so wird nach und nach der Glassatz eingeschüttet. Derselbe schmilzt unter Entwicklung grofser Mengen von Kohlendioxyd (bezw. noch Schwefeldioxyd):

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 2\,SiO_2 = Na_2Ca(SiO_3)_2 + 3\,CO_2.$$

Es entsteht Natrium-Calciumsilikat, in welchem sich der Überschufs des Siliciumdioxyds löst, falls sich nicht ein einheitliches, kompliziertes Silikat oder Gemische solcher bilden. Ist der Glassatz eingeschmolzen, so wird er

geläutert. Man stöfst deshalb mittels eines Eisenstabs ein Stück weifses Ar-
senikglas $As_4 O_6$ bis auf den Boden des Hafens. Hierdurch werden etwa noch
vorhandene Kohleteilchen beseitigt:

$$As_4 O_6 + 6 C = As_4 + 6 CO,$$

erner wird das dem Glasflufs beigemengte, grüne **Ferrosilikat**, dessen Ent-
tehung den eisenhaltigen Verunreinigungen der Rohstoffe zuzuschreiben ist,
u dem weniger intensiv färbenden **Ferrisilikat** oxydiert:

$$As_4 O_6 + 12 Fe O = 6 Fe_2 O_3 + As_4.$$

Da bei diesen Vorgängen Arsendämpfe und Kohlenoxyd entweichen, so wird
leichzeitig der Glasflufs gemischt. Um ihn noch homogener zu machen, er-
eugt man durch Einsenken einer Kartoffel eine starke Gasentwicklung und
erstärkt das Feuer kurze Zeit, so dafs aus der dünnflüssigen Masse alle Gas-



Fig. 285.
Inneres einer Glashütte.

läschen verschwinden können. Hierauf läfst man die Ofentemperatur auf
'00 ° bis 800 ° sinken und erhält sie auf dieser Höhe, bis die Glasmasse durch
3lasen verarbeitet ist.

Fig 285 [1]) stellt die Glasbläser bei der Arbeit, wie sie teils Hohlglasgegen-
tände, teils Tafelglas d. h. Fensterscheiben anfertigen, dar. Der Bläser C steckt
lurch die Arbeitsöffnung B des Glasschmelzofens A das wichtigste Werkzeug,
lie Pfeife, ein 1 m langes, beiderseits offenes Eisenrohr, welches in der
beren Hälfte mit einem Holzmantel (um das heifs werdende Rohr anfassen
u können) umgeben ist. Er entnimmt dem Hafen eine kleine Glasmasse, bläst
ie zu einer Kugel, Kölbel genannt, auf und wiederholt dies, bis die Kölbel-
wand dick genug ist, um das Material des anzufertigenden Gegenstandes, z. B.
einer Wasserflasche, zu liefern. Der Bläser D senkt den bereits genügend
grofsen Kölbel in eine Holzform, deren beide Teile der Knabe E im Begriff

1) Original im Leipziger Schulbilderverlag von F. E. Wachsmuth.

ist zusammenzuschliefsen, und bläst dann die Glasmasse soweit auf, dafs sie sich der Innenwand der Form anlegt. Der Knabe F sprengt den Hals der Flasche von der Pfeife mittels eines Wassertropfens ab und befördert hierauf die Flasche, nachdem noch der Halsrand fertig gemacht ist, in den Kühlofen G. Dieser ist bis auf eine Temperatur, bei welcher das Glas noch nicht erweicht, geheizt. Sobald er mit der frisch geblasenen, noch sehr heifsen Ware gefüllt ist, wird er geschlossen und mehrere Tage bis zur Abkühlung sich selbst überlassen. Nur die langsam gekühlten Glasgegenstände sind brauchbar, andernfalls sind sie zu spröde. — Die Bläser H H fertigen Glasröhren an. Hat der eine von ihnen an der Pfeife einen Kölbel hergestellt, so drückt der andere in denselben ein Hefteisen ein und zieht die zähe Glasmasse, indem er schnell rückwärts schreitet, zu einer Röhre aus. Die Glasröhren von den verschiedensten Weiten und Wandstärken gelangen aus der Glashütte in die Werkstätten der Glastechniker, welche aus ihnen vor der Gebläselampe die mannigfachsten Gegenstände, wie den Glasschmuck der Christbäume, besonders aber physikalische und chemische Apparate, formen. — Auch das Fensterglas wird gröfstenteils geblasen. Während man bis vor hundert Jahren nur kleine Scheiben herzustellen vermochte, indem man einen Kölbel öffnete und dessen zähe Glasmasse durch schnelles Drehen der Pfeife zu einer Ebene erweiterte, deren Dicke vom Centrum an, der Krone (daher der Name Kronglas), nach der Peripherie an Dicke abnahm, fertigt der Glasbläser jetzt Scheiben an, die weit gröfser sind als 1 qm. Der Bläser J ist im Begriff, einen langen, weiten Zylinder, Walze genannt, zu blasen. Bei K sieht man mehrere solcher Zylinder; sie sind bereits mittels einer Schere oben und unten geöffnet. Nachdem vermöge eines glühenden Eisenstabs in ihrer Wand der Länge nach ein Sprung erzeugt ist, kommen sie auf die heifse Chamotteplatte eines Streckofens L, rollen sich nach beiden Seiten hin auf und werden von dem Arbeiter M mit einem Plättholz gebügelt. Im hintern Teil des Streckofens kühlen sich die Scheiben ab und werden dann von der Frau N zu den übrigen Scheiben O gestellt. Die bessern Sorten Tafelglas werden zu Spiegelglas geschliffen. Man schleift sie zunächst mit nassem Sand eben und poliert dann die rauhen Flächen mit Schmirgel und Colkothar. — Die gröfseren Tafelglasplatten bis zu 4 m Länge, 2,5 m Breite und 2 bis 3 cm Dicke werden durch Giefsen der dünnflüssigen Glasmasse erhalten. Man läfst diese auf einen Metalltisch, dessen Ränder erhöht sind, fliefsen, ebnet sie, soweit es möglich ist, mittels eiserner Walzen und fährt dann den Tisch sogleich in einen Kühlofen. Dieses dicke, zu Operationstischen, Fufsböden, Oberlichtfenstern gebrauchte Tafelglas wird in der Regel nur rauh geschliffen, während die für Schaufenster und Spiegel bestimmten Platten noch zu polieren sind. — Schliefslich sei erwähnt, dafs man die Glasmasse im zähflüssigen Zustand auch durch Pressen zwischen zwei Metallformen verarbeitet. Dies geschieht z. B. zur Herstellung von Obstschalen, Desserttellern, Bierkrügen etc., denen man ohne grofse Mühe ein oft künstlerisch gemustertes Relief erteilen kann.

Dafs oft grofse Anforderungen an die Geschicklichkeit eines Glasbläsers gestellt werden, erläutert die Fig. 286, welche die einzelnen Phasen der Entstehung eines Weinglases darstellt. A ist der an der Pfeife sitzende Kölbel. Derselbe ist bei B etwas,

bei C noch mehr aufgeblasen und durch Aufstofsen gegen eine Eisenplatte am untern Ende platt gedrückt. Bei D ist an die Bodenfläche eine kugelförmige Glasmasse a angelegtt, welcher bei E mittels einer Zange die Form b erteilt ist. Bei F ist ihr ein aufgesprengter Kölbel angesetzt, der bei G zu dem ebenen Fufs d geformt ist. An diesem

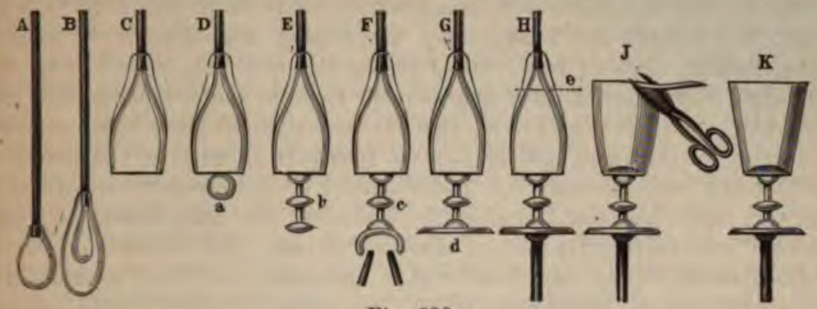


Fig. 286.
Entstehung eines Weinglases.

ist bei H das Hefteisen befestigt. Nachdem endlich das Glas bei e von der Pfeife abgesprengt, der Rand bei J aufgeweitet und mit der Schere glatt geschnitten ist, ist bei K die Aufweitung vollendet, so dafs das Glas nach der Loslösung vom Hefteisen in den Kühlofen gelangen kann.

Erhitzt man fertige Glasgegenstände bis auf eine Temperatur, bei welcher das Glas erweicht, und verringert diese hierauf plötzlich um einige Hundert Grad, z. B. durch Eintauchen in heifses Öl, so erhält man das Hartglas. Da sich durch diesen Vorgang die Oberflächenschicht des Glases schneller zusammenzieht als die innere Masse, so bildet sich ein Spannungszustand zwischen den Glasteilchen aus, den sie innezuhalten bestrebt sind. Infolgedessen ist solches Glas härter und vermag Stöfse und plötzlichen Temperaturwechsel leichter zu ertragen als gewöhnliches Glas. Man hatte daher geglaubt, in vielen Fällen Eisen und Porzellan durch Hartglas ersetzen zu können. Jedoch haben sich die Erwartungen nur in geringem Umfang erfüllt. Denn da die Glasmasse nie völlig homogen ist, und jene Abschreckung nicht ganz gleichmäfsig durchgeführt werden kann, so genügt oft eine einseitige, z. B. durch ein Sandkorn veranlafste Verletzung, um die Spannung aufzuheben, was zur Folge hat, dafs der ganze Hartglaskörper in kleine Teilchen auseinanderspringt. Diese Erscheinung läfst sich am besten durch die sogenannten Glastränen (Fig. 287) demonstrieren. Man erhält sie, wenn man einen Tropfen geschmolzenes Glas ins Wasser fallen läfst. Sie enthalten in der Regel luftleere Räume, welche auf jenen Spannungszustand hindeuten. Sobald man nun die Spitze einer Glasträne, nachdem man diese vorsichtigerweise mit einem Tuch umhüllt hat, abbricht, zerspringt die gesamte Glasmasse mit einem deutlich hörbaren Knall zu feinem Staub. — Nur für gewisse Zwecke hat sich das Hartglas bewährt. In chemischen Laboratorien gebraucht man vielfach gehärtete Bechergläser, Kolben und Abdampfschalen. Ferner verwendet man Hartglaslampenzylinder. Scheiben für Signallaternen werden gehärtet, wenn man sie, nachdem sie mittels des Diamanten zurecht geschnitten sind, in einem Ofen erhitzt und hierauf durch Pressen zwischen zwei Metallplatten abkühlt (Prefshartglas). Als eine interessante Neuerung sei endlich das zu Bedachungszwecken empfohlene Drahtglas erwähnt, dessen Tragfähigkeit dadurch sehr erhöht ist, dafs ein Drahtgeflecht im Innern der Glasmasse eingeschmolzen ist.



Fig. 287.
Glasträne.

Besondere Glassorten. Am gebräuchlichsten sind die Natrium-Calciumgläser. Indessen können die drei Rohstoffe Soda, Marmor und Sand durch ähnlich

wirkende Stoffe ersetzt, und hierdurch Gläser von bestimmten Eigenschaften erhalten werden. An der deutsch-böhmischen Grenze verwendet man Pottasche statt der Soda. Das so entstehende Kalium-Calciumglas besitzt einen höheren Glanz, der namentlich erst durch den schön gemusterten Reliefschliff hervortritt. Man nennt es daher Krystallglas und unterscheidet es als leichtes Krystallglas von dem schweren, welches besonders in England, und zwar aus Pottasche, Mennige und Quarz, fabriziert wird. Dieses Kalium-Bleiglas heifst auch Flintglas, weil hierzu vielfach Feuerstein (flint) verwendet wird. Die Alkali-Kalkgläser haben durchschnittlich das spezifische Gewicht 2,5, dagegen schwankt dieses bei den Kalium-Bleigläsern zwischen 3,0 und 3,8. Je mehr der Bleigehalt dieser Gläser steigt, um so tiefer liegt ihr Schmelzpunkt, und um so geringer ist ihre Härte und Festigkeit, aber um so schöner ist ihr Klang, und um so höher ihr Glanz, ihr Lichtbrechungs- und Lichtzerstreuungsvermögen. Daher dienen die dickwandigen, geschliffenen, schweren Krystallgläser weniger zu Gebrauchs- als zu Dekorationsgegenständen, wie Pokalen, Leuchtern, Schalen etc.

Noch wichtiger aber sind die bleihaltigen Gläser zur Herstellung der für optische Zwecke bestimmten Linsen und Prismen. Da solches Glas möglichst homogen sein mufs, also weder Blasen noch Schlieren (Streifen verschiedener Brechbarkeit) enthalten darf, so mufs der Glassatz völlig durchgeschmolzen und kräftig durchgerührt, und der Hafen in einem Temperofen langsam abgekühlt werden. Hierbei zerspringt der Hafeninhalt in einzelne Stücke. Die brauchbaren unter ihnen werden sorgfältig ausgelesen, einzeln in Chamotteformen nochmals eingeschmolzen, sehr langsam abgekühlt, an zwei parallelen Flächen poliert, damit man sich von ihrer Homogenität überzeugen kann, und so den Linsenschleifern zur weiteren Bearbeitung übergeben. Die Flintglaslinsen brechen das Licht sehr gut, zerstreuen es aber auch sehr stark in seine Farben und liefern daher für sich allein Bilder mit farbigen Rändern. Da dem Kronglas (Alkali-Kalkglas) diese Eigenschaften in geringerem Grade zukommen, so kombiniert man, um eine achromatische Linse zu erhalten, eine konvexe Flintglaslinse mit einer konkaven Kronglaslinse; diese gleicht die Farbenzerstreuung der erstern aus. — In der Neuzeit hat man noch eine ganze Reihe anderer Elemente, besonders Baryum, Zink, Aluminium und Bor, nachdem man die Wirkungsweise derselben durch eingehende Untersuchungen festgestellt hat, dem Glassatz einverleibt. Man ist nunmehr imstande, Gläser nicht blofs von bestimmten optischen, sondern auch thermischen und mechanischen Eigenschaften darzustellen und daher für wissenschaftliche Zwecke zuverlässigere Apparate, z. B. Thermometer, anzufertigen.

Zu einem eigenen Zweig der Glasindustrie hat sich die Fabrikation der Edelsteinimitationen ausgebildet. Die hierzu geeignete, aus Pottasche, Mennige, Tonerde, Quarz und Borsäure verschmolzene Glasmasse, welche nach Strafser den Namen Strafs führt, wird ähnlich wie die optischen Gläser bereitet und dann wie die natürlichen Edelsteine geschliffen, denen die Gläser an Glanz und Lichtzerstreuungsvermögen sehr nahe kommen, aber an Härte bedeutend nachstehen. Es handelt sich wesentlich um die Nachahmungen des

Brillanten, Rubins, Saphirs, Smaragds und Topases. Die betreffenden Farben werden nach den Methoden der Buntglaserzeugung hervorgebracht.

Die Färbung des Glases wird in den meisten Fällen durch Metalloxyde bewirkt, die man dem Glassatz beimischt. Er liefert mit Chromoxyd grünes, mit Kupferoxyd blaugrünes, mit Kobaltoxyd blaues, mit Braunstein weinrotes bis violettes und mit Uranoxyd gelbes, grün fluoreszierendes Glas. Offenbar sind diese Farben den Silikaten der betreffenden Metalle zuzuschreiben. Anders verhält es sich bei den Anlauffarben, welche merkwürdigerweise erst auftreten, sobald der fertige Glasgegenstand nochmals auf die Temperatur des Erweichens gebracht wird. So ist das Goldrubinglas, zu dessen Darstellung Goldpurpur oder Goldpulver verwendet wird, im rasch gekühlten Zustand farblos und nimmt die rote Farbe erst nach dem Anlaufen an. Auch das mit 1 % Kupferoxyd eingeschmolzene, beim Erkalten grünliche Glas wird beim Erhitzen plötzlich rot, falls dem Glasfluſs als Reduktionsmittel Zinn zugefügt war (Kupferrubin). Beträgt der Kupfergehalt über 7 %, so wird die Glasmasse beim Anlassen braun und undurchsichtig und scheidet unter nicht genau bekannten Umständen glänzende Kupferblättchen aus, welche dem Glase, namentlich nach dem Schleifen, ein schillerndes Aussehen geben (Aventuringlas). Wahrscheinlich befinden sich in jenen Fällen Gold und Kupfer im elementaren, gelösten Zustand. — Nicht immer werden die farbigen Gläser durch ihre ganze Masse gefärbt, sondern oft nur mit einer Schicht farbigen Glases überzogen, welches in einem besonderen Glashafen eingeschmolzen wird (Überfanggläser). Durch Wegschleifen oder Ätzen der farbigen Schicht lassen sich dann musterartige Verzierungen oder bildliche Darstellungen erzielen. — Die im Mittelalter blühende Glasmalerei setzte aus farbigen, in bestimmter Weise zurecht geschnittenen Glasplatten, deren Farben nötigenfalls durch Schleifen oder Ätzen abgestuft waren, mittels Bleistreifen die Kirchenfenster zusammen, die wir noch heute, z. B. in den Kathedralen von Rheims und Köln, bewundern. Jetzt werden jene Glasplatten z. T. durch eine wirkliche Malerei hergestellt, indem gefärbte, leicht schmelzbare, fein pulverisierte und mit einem flüchtigen Bindemittel zusammengeriebene Glasflüsse auf die Scheiben aufgetragen und in einer Muffel eingebrannt werden.

Von den farbigen durchsichtigen Gläsern sind die farbigen getrübten Gläser zu unterscheiden, welche bei auffallendem Lichte wirken sollen. Sie werden als Emailgläser bezeichnet, wenn ihre Undurchsichtigkeit durch einen Gehalt an Zinndioxyd bewirkt wird. Man gibt ihnen in der Regel die Form von Stäben, zerhackt diese in kleine Stücke und kombiniert aus ihnen nach einem gemalten Modell ein Mosaikbild. Getrübte Gläser sind ferner das weiſse, mehr oder weniger durchscheinende Beinglas oder Milchglas, welches 10 bis 20 % Knochenasche enthält, und das weiſse, undurchsichtige Kryolithglas, in welchem das Aluminiumfluorid die Trübung veranlaſst. Beide werden vor allem zu Lampenschirmen und Skalen verwendet. Aus farbigen, undurchsichtigen oder klaren Gläsern werden ferner die Glasperlen hergestellt, deren Fabrikation in groſsem Maſsstabe in Venedig betrieben wird. Man formt aus der Glasmasse feine Röhren, zerschneidet sie in kurze Stücke, verschlieſst deren Höhlungen mit Kohlenpulver und rundet ihre Ränder in erhitzten,

rotierenden Trommeln ab, denen noch der schwer schmelzbare Adriasand beigegeben ist, der einem Zusammenschmelzen der Perlen vorbeugen soll. Endlich entfernt man die Kohle und reiht die Perlen an Fäden auf.

Die für die Fensterscheiben der Treppenaufgänge so beliebten Mattätzungen an ungefärbten oder überfangenen Gläsern werden mit dem Sandstrahlgebläse hervorgebracht, in welchem man mittels eines Luftstroms Sandkörner gegen die Scheiben bläst, nachdem auf diese mit einem Gemisch von Mehl und Schlämmkreide unter Benutzung von Schablonen gewisse Muster aufgetragen sind. Jedes Sandkörnchen wirkt hierbei wie ein Hammer, indem es von den unbedeckten Glasflächen kleine Glasmassen losbricht.

Geschichte des Glases. Das Glas war bereits den alten Kulturvölkern des Orients bekannt, wenn es auch bei weitem nicht in dem Umfange verarbeitet wurde, wie heutzutage bei uns. Nach den in den Gräbern der ägyptischen Pharaonen gefundenen Schmuckgegenständen aus gefärbtem Glase zu schliefsen, verstand man die Bereitung des Glases schon um 2000 v. Chr. Auch die Methoden des Blasens, Giefsens, Färbens und Schleifens wurden von den Ägyptern geübt.

Von den Griechen, die mehr Sinn für die Tonwaren hatten, wurde die Glasmacherei wenig betrieben. Dagegen kam das Glas zur Zeit der römischen Kaiser immer mehr in Aufnahme. In den Palästen der vornehmen Römer war gläsernes Tafelgeschirr sehr beliebt, und selbst zum Schmuck der Bauten fand das Glas Verwendung, wie die mosaikartigen Wandtäfelungen und die (gegossenen) Fensterscheiben, die man bei den Ausgrabungen Pompejis entdeckt hat, beweisen.

Als Konstantin der Grofse im Jahre 330 n. Chr. seine Residenz nach Byzanz verlegt hatte, wurde dieses der Hauptsitz der Glasindustrie. Hier entwickelte sie sich mehr und mehr, bis die Venetianer im Jahre 1204 Konstantinopel eroberten. Sie schafften die dort gefundenen, prächtigen Glasschätze nach Venedig, wo sie ein solches Interesse erregten, dafs man auf der Insel Murano mehrere Glashütten anlegte. Man lernte daselbst kostbare Hohlgläser blasen und durch Färbung und Schliff verzieren. Besonders reichen Gewinn brachte die Fabrikation der Perlen und künstlichen Edelsteine, die an die Länder Europas teuer verkauft wurden. Die Zunft der Glasbläser stand in Venedig in hohem Ansehen und suchte ihre Kunst möglichst geheim zu halten.

Dennoch fafste die Glasindustrie bereits im 13. Jahrhundert, wahrscheinlich durch Vermittlung ausgewanderter venetianischer Glasbläser, auch in Deutschland, und zwar zunächst im Fichtelgebirge, festen Boden. Die Soda ersetzte man durch die aus dem Holz gewonnene Pottasche, und daher wurden die Glashütten fast ausschliefslich in waldreichen Gebirgen errichtet. Die Produkte der deutschen Glasbläser gaben denen der venetianischen in Hinsicht auf die künstlerische Ausbildung nichts nach, wie die kostbaren, mit Wappen verzierten Trinkgefäfse dartun, welche in den Rathäusern einiger Städte verwahrt werden. Von besonderem Einflufs auf die deutsche Glasindustrie waren die mittelalterlichen Kirchenbauten. Der neu aufkommende gotische Stil mit den gewaltigen Spitzbogenfenstern war die Veranlassung zur Fabrikation der Fensterscheiben. Da diese aber immer nur in kleinen Dimensionen (s. Kronglas S. 390) angefertigt werden konnten und wegen des hohen Pottaschepreises teuer waren, so waren die Glasmacher (wie die Schmiede) bemüht, ihr kostbares Produkt zu künstlerischen Werken zu gestalten. Daher entstanden die prächtigen Glasmosaikfenster, an denen man sich noch heute in alten Kirchen erfreut. Die weniger bemittelten Gemeinden begnügten sich, ihre Kirchenfenster aus Butzenscheiben zusammensetzen zu lassen, d. h. den von der Glasbläserpfeife losgesprengten Kronstücken, die übrig blieben, nachdem das ebene Glas ringsherum abgeschnitten war. — Trotz der Fortschritte der deutschen Glasindustrie in künstlerischer Beziehung blieben doch ihre quantitativen Leistungen noch lange Zeit sehr zurück. Noch im 17. Jahrhundert war im Haushalt der Bürger eine Glasflasche oder ein Trinkglas ein teures Objekt (S. 230). Die

Fenster der Wohnungen verschlofs man im Winter noch immer mit geöltem Papier, oder man vermied es möglichst, die Läden zu öffnen.

In den andern Ländern Europas verbreitete sich die Glasmacherei später als in Deutschland. Doch bildeten sich hier und da gewisse Spezialitäten aus. So entwickelte sich in Frankreich die Spiegelindustrie (Amalgamspiegel), die dort noch heute Vorzügliches leistet, und in England erfand man die Bleigläser, zu denen die Notwendigkeit, sich statt der Holz- der Steinkohlenfeuerung zu bedienen, geführt hatte.

Aber zur eigentlichen Grofsindustrie, welche ihre Produkte so billig herstellt, dafs sie auch dem gemeinen Mann zu gute kommen können, wurde die Glasfabrikation erst im 19. Jahrhundert, seitdem durch das Leblancsche und Solvaysche Verfahren grofse Mengen Soda zur Verfügung gestellt wurden. Auch die Verbesserungen der Feuerungsanlagen, namentlich die Einführung des Regenerativprinzips, haben zum Aufschwung der Glasindustrie, die nunmehr in fast allen civilisierten Ländern besteht, wesentlich beigetragen.

§ 94.

Die Keramik.

Die Keramik umfafst die einzelnen Zweige der Fabrikation der Tonwaren.

Das Material, welches ihnen allen zu Grunde liegt, ist der Ton, eine erdige, im trocknen Zustand zerreibliche Masse. Diese findet sich in der Natur in verschiedenen, nach ihrer chemischen Beschaffenheit wechselnden Formen. Sie besteht vorzugsweise aus dem Aluminiumsilikat $H_4Al_2Si_2O_9$. Dasselbe ist durch die Verwitterung des Feldspats entstanden, also auch aus feldspathaltigen Gesteinen, wie Granit, Gneis oder Porphyr, hervorgegangen (S. 194). Falls es sich direkt an seinem Entstehungsorte ablagerte, blieb es rein und behielt auch seine weifse Farbe; nur sind ihm die schwieriger verwitternden Gemengteile jener Gesteine, wie Quarz und Glimmer, teilweise noch beigemischt, können aber durch den Schlämmprozefs leicht entfernt werden. Solcher Ton, welcher fast reines Aluminiumsilikat ist, heifst Kaolin. Er zeichnet sich dadurch aus, dafs er in den höchsten Temperaturen, welche man in den industriellen Öfen hervorbringt, unschmelzbar ist. Kaolinlager finden sich nur selten. Häufiger wurde das Aluminiumsilikat durch Wasserfluten fortgeschwemmt und nebst verschiedenen andern Schlammmassen, wie Calcium- und Magnesiumkarbonat, Gips, Sand, Eisenhydroxyd etc., anderswo abgesetzt. So entstanden unreine Tonarten von wechselnder Zusammensetzung und Farbe. Je geringer ihr Gehalt an Kalk und Eisen ist, um so beständiger sind sie im Feuer. Andernfalls nimmt ihre Schmelzbarkeit, weil in der Hitze Gläser entstehen, zu, und die Farbe, die sie beim Brennen zeigen, ist gelb, rot oder schliefslich braun. Solche Tone bilden den gewöhnlichen Töpferton, der hinsichtlich seines Wertes dem Kaolin und den feuerfesten Tonen weit nachsteht. Der an Sand und Eisenhydroxyd verhältnismäfsig reiche, gelbe Ton heifst Lehm.

Alle diese Tonarten nehmen Wasser (bis 70 %) mechanisch auf und stellen dann eine für Wasser undurchlässige, mehr oder weniger plastische Masse dar, von welcher sich einzelne Stücke durch blofses Zusammendrücken miteinander vereinigen lassen. Je nach dem Grade der Plastizität unterscheidet man fette und magere Tone. Trocknet der angefeuchtete Ton an der Luft, so verringert er sein Volumen: er schwindet. Noch stärker ist die Schwindung beim

Glühen; sie kann in hohen Temperaturen eine Abnahme des Durchmessers um 20 % veranlassen. Infolge des Glühens wird der Ton hart und fest; auf der Bruchfläche zeigt er sich porös, so daſs der Scherben an der Zunge haftet; er ist also für Wasser durchlässig geworden; aber er hat seine Plastizität ein für allemal eingebüſst, und sein Pulver gibt beim Anrühren mit Wasser keine formbare Masse mehr.

Schon die ältesten Kulturvölker verstanden es, den Ton zu formen und die Gestalt der geformten Dinge durch Glühen zu fixieren. Wie noch heute, so lieferte bereits vor 10 000 Jahren der Ton das Rohmaterial zur Herstellung sowohl der Mauerziegel wie der Gefäſse, von denen man im Haushalt Gebrauch machte, oder an deren künstlerischer Ausstattung man sich erfreute.

Ziegel. Die Mauerziegel oder Backsteine werden in den Ziegeleien fabriziert. Für gewöhnliche Bauten verwendet man Ziegel aus Lehm d. h. sandhaltigem Ton. Dieser wird von Kieselsteinen und andern gröberen Beimengungen gereinigt, mit Wasser gut durchgeknetet und mittels eines hölzernen Rahmens aus freier Hand oder mittels einer Maschine zu prismatischen Stücken geformt (gestrichen). Letztre werden nach dem Trocknen gebrannt. Das Brennen geschah früher in oben offenen Öfen, die bis auf Zwischenräume, durch welche die Flammen der Feuerungen streichen konnten, ganz mit Ziegeln angefüllt wurden. In gröſseren Ziegeleien brennt man die lufttrocknen Ziegel jetzt allgemein in Ringöfen, welche aus etwa 20 ringförmig angeordneten Kammern bestehen, in denen der Brennstoff direkt verbrannt wird.[1]) Eine bessere Ausnutzung des Brennstoffs wird hier einerseits dadurch erreicht, daſs sich die zur Verbrennung nötige Luft in denjenigen Kammern, deren Steine eben fertig gebrannt sind, vorwärmt, anderseits dadurch, daſs die heiſsen Verbrennungsgase einen Teil ihrer Wärme an einige der folgenden, mit lufttrocknen Steinen gefüllten Kammern abgeben, ehe sie in die Esse gelangen. Die Maximaltemperatur der Kammern beträgt durchschnittlich 1000°. Hierbei sintert die Masse der Ziegel, insofern Eisen- und Kalksilikate schmelzen und ein Gerüst bilden, dessen Maschen den nicht schmelzenden Ton umfassen. Daher erlangen die Ziegel eine gewisse Festigkeit, bleiben aber porös, eine Eigenschaft, die notwendig ist, damit das aus ihnen aufgeführte Mauerwerk die Ventilation fördern kann (S. 179). Ziegel, welche bei 1300° gebrannt und daher stärker gesintert und fester sind, heiſsen Klinker. Die Farbe der Ziegel ist bei höherem Kalk- und geringerem Eisengehalt des Rohstoffs gelb, meistens aber infolge der Anwesenheit gröſserer Mengen von Eisenoxyd rot.

Zum Bau der industriellen Öfen sind meistens Ziegel erforderlich, welche sowohl hohen Temperaturen als auch chemischen Einflüssen widerstehen. In der Regel verwendet man für diese Zwecke Chamotteziegel, welche man dadurch erhält, daſs man einen an Fluſsmitteln möglichst armen Ton brennt, diese als Chamotte bezeichnete Masse mit (etwa halb soviel) frischem Ton knetet, aus der Mischung Ziegel formt und nach dem Trocknen brennt. Der Chamottezusatz bewirkt eine Verringerung des Schwindmaſses de

1) In gewissen Fällen werden diese Öfen mit Generatorgasen geheizt (feinere Formsteine, Klinker, Chamottewaren).

frischen Tons. Besonders feuerfest sind die Dinasteine, die fast nur aus groben Quarzkörnern bestehen, denen als Bindemittel kleine Mengen eines erst bei hoher Temperatur sinternden Tons beigemischt sind.

Der Masse nach den gewöhnlichen Ziegeln ähnlich sind die Blumentöpfe, Tonpfeifen und Terrakotten. Letztre werden aus einem sorgfältiger gereinigten, sich rot brennenden Ton gefertigt und dienen zu Bauornamenten und Statuetten.

Das gemeine Töpfergeschirr wird aus dem in höherem Grade plastischen, grauen oder gelblichen, beim Brennen gelb oder rot werdenden Töpferton gewonnen. Nachdem dieser geschlämmt ist, wird er auf der Töpferscheibe, dem uralten und wichtigsten Werkzeug der Töpfer, geformt. Sie besteht aus einer horizontalen, hölzernen Scheibe, welche der Töpfer mittels seiner Füſse um eine Vertikalachse dreht, an deren oberem Ende die tellergroſse Arbeitsscheibe befestigtist. Auf dieser wird dem Ton von den Händen des Töpfers die mannigfach wechselnde Gestalt der Gefäſse erteilt. Diese werden dann mit einem Messingdraht von der Arbeitsscheibe gelöst und an der Luft getrocknet. Hierauf taucht man sie in einen aus Ton und Bleiglätte bestehenden und mit Kupferoxyd, Braunstein oder Hammerschlag versetzten Brei und bringt sie, nachdem diese Masse an der Luft getrocknet und am Boden der Gefäſse wieder entfernt ist, in den Ofen. Letztrer ist ein liegender Flammofen. Durch eine Anzahl Löcher dringen die Flammen in den Raum ein, wo sie das zu erhitzende Töpfermaterial direkt berühren. Ist jene bleihaltige Oberflächenschicht zu einem Glase geschmolzen, was bereits bei Rotglut stattfindet, so ist der Brand beendet, und der Ofen wird nach dem Erkalten entleert. Da der Scherben der gemeinen Töpferwaren porös ist, also Wasser hindurchläſst, so darf die Glasur niemals fehlen.

Das Steinzeug. Infolge der niedrigen Temperatur des Brennens sind die gemeinen Töpferwaren wenig fest, mithin leicht zerbrechlich. Weit haltbarer ist das Steinzeug. Dasselbe wird aus einem Ton von mittlerer Strengflüssigkeit, welchem zur Verringerung des Schwindens meist noch Quarzsand zugefügt ist, geformt und ohne besondere Glasurmasse mehrere Tage bei einer Temperatur von 1300 bis 1400° gebrannt, bis der Scherben zu einer harten, klingenden, nicht mehr porösen, sondern dichten, für Wasser undurchlässigen und daher an der Zunge nicht haftenden Masse verwandelt ist. Um der Oberfläche dieser Geschirre, welche eine graue, bläuliche oder braune Farbe haben, ein glänzendes Aussehen zu geben, wirft man gegen Ende des Brandes in den Ofen Kochsalz, dessen Dampf bald den ganzen Ofenraum erfüllt und auf den glühenden Tonwaren die Entstehung eines Natrium-Aluminiumsilikats veranlaſst.

Das Steinzeug wurde erst im 15. Jahrhundert, und zwar besonders am Mittelrhein, fabriziert. Es bildete in der Reformationszeit das Geschirr des bürgerlichen Haushalts. Auch wurde es vielfach durch blaue Bemalung und reliefartige Bildungen verziert. In der Neuzeit ist es wieder in Aufnahme gekommen. Namentlich werden Trinkkrüge aus demselben angefertigt. Da es aber auch sehr widerstandsfähig gegen chemische Agentien ist, so hat es jetzt in der chemischen Industrie eine hohe Bedeutung erlangt, und es werden daher Bombonnes, Gefäſse für Säuren, Kühlschlangen, Hähne und andere Apparate in zuweilen bedeutenden Dimensionen aus Steinzeug angefertigt. Ferner wird es für Bauzwecke

verwendet, insofern es das Material für Fufsbodenfliesen liefert. Auch dient es zu Wasserleitungsröhren, die mit einer braunen Kalk-Eisenglasur versehen sind.

Das Steingut. Unter Steingut versteht man alle feineren, glasierten Tonwaren, deren Scherben wie der des Töpfergeschirrs porös ist. Die Fabrikation desselben ging im 9. Jahrhundert von den Mauren in Spanien aus. Sie schmückten die kunstvoll geformten Gefäfse mit bunten, infolge eines Gehalts an Zinndioxyd undurchsichtigen und daher die unerwünschte Farbe des Tons verdeckenden Glasuren und fertigten in dieser Weise namentlich auch Fliesen an, mit denen sie die Fufsböden und Wände der Moscheen und Paläste mosaikartig bedeckten. Ihre Waren fanden in Europa reichlichen Absatz und wurden, da man sie von der Baleareninsel Majorka aus verschiffte, Majolikawaren genannt. Um das 15. Jahrhundert erzeugte man in Mittelitalien, wo schon im Altertum die Kunst der Töpferei besonders gepflegt wurde, in der Stadt Faenza Produkte aus einem sich ziemlich weifs brennenden Ton, welchem man eine weifse Glasur erteilte. Auch diese Waren machten sich wegen ihrer sauberen, künstlerischen Ausstattung in Europa bald beliebt. Man nannte sie Fayence. Im 17. Jahrhundert waren Fayencewaren als Tafelgeschirr in den Häusern der Vornehmen allerorts in Gebrauch. Zwar wurden sie durch das im 18. Jahrhundert aufkommende Porzellan vielfach verdrängt, werden aber heutzutage, wie die Majolikawaren, in verbesserter Gestalt wiederum fabriziert.

Für diese allgemein auch als Steingut bezeichneten Waren verwendet man reinere und sorgfältiger vorbereitete Tone, denen man behufs Verminderung der Schwindung meistens Quarzpulver hinzufügt. Nach dem Formen und Trocknen an der Luft werden die Gegenstände bei einer Temperatur von etwa 1100° gebrannt. Doch werden sie, um die Verunreinigung durch Flugstaub zu vermeiden, in Chamottekapseln eingeschlossen, ehe sie in den Ofen gelangen. Nach diesem Brande werden sie mit einer leicht schmelzbaren Glasurmasse überzogen. Dieselbe besteht aus einem in Wasser suspendierten Gemisch von Stoffen, deren chemische Zusammensetzung in den einzelnen Fällen wechselt. Meistens benutzt man Ton, Feldspat, Quarzpulver und Borax, häufig auch Bleiglätte. Ist der Scherben nicht weifs genug gebrannt, so fügt man noch Zinndioxyd hinzu, welches die Glasur weifs und undurchsichtig macht. Falls die Waren bemalt werden sollen, trägt man die Farben in Gestalt von pulverisierten Glasflüssen, welche durch Metalloxyde gefärbt sind, auf, und zwar bevor der Glasurüberzug, der in diesem Fall beim Schmelzen ein durchsichtiges Glas liefern mufs, angebracht ist. Die so vorbereiteten Gegenstände werden nunmehr zum zweiten Male, ebenfalls in Kapseln eingeschlossen, gebrannt, aber nur soweit, bis die Glasur eben geschmolzen ist. Da sie innerhalb der Kapseln auf nur drei Stützpunkten ruhen, so zeigen Steingutwaren auf der Unterseite stets drei kleine Narben, im übrigen aber einen überall glasierten Boden.

Infolge der geringen Temperatur des Brennens sind die Steingutgegenstände zwar wenig fest, aber sie schwinden wenig, erweichen nicht und behalten daher die ihnen mit künstlerischer Geschicklichkeit gegebene Form (Vasen mit Verzierungen von Blumen und Figuren) fast unverändert bei; auch die Farben treten mit grofser Lebhaftigkeit hervor.

Die Ofenkacheln, deren Fabrikation einen besondern Zweig der Keramik

bildet, schließen sich den Steingutwaren an. Ihre meist weiße Glasur enthält Blei und Zinn.

Unter dem Namen Halbporzellan werden in großer Menge weiß glasierte Teller, Schüsseln, Töpfe und Tassen aus Steingut hergestellt. Um die geringe Festigkeit des Scherbens in gewissem Grade auszugleichen, macht man ihre Wandungen von genügender Dicke. Indessen haftet ihnen der Mangel an, daß die leicht schmelzbare und daher empfindliche Glasur beim Gebrauch des Geschirrs Risse bekommt, durch welche Flüssigkeiten eindringen, die von dem porösen Scherben aufgesaugt werden und daher die Gegenstände unansehnlich machen.

Das Porzellan. Das echte Porzellan ist dem Steingut bei weitem überlegen. Sein rein weißer, durch die ganze Masse verglaster und daher in nicht zu dicken Schichten durchscheinender Scherben gewährt nicht bloß ein besseres Aussehen, sondern ist auch härter (ritzt sogar Stahl), fester und gegen Temperaturwechsel beständiger. Fast ebenso haltbar ist auch seine Glasur, da ihre Zusammensetzung von der des Scherbens nicht erheblich abweicht.

Das Porzellan, das wertvollste Produkt der Keramik, war zwar in Europa schon im 16. Jahrhundert bekannt geworden, nämlich durch die Holländer, welche einzelne Porzellangegenstände aus China, wo das Porzellan seit fast 2000 Jahren fabriziert wird, in die Heimat brachten. Aber die chinesische Ware war außerordentlich teuer. Erst dem Alchemisten Johann Friedrich Böttger, der vom Kurfürsten Friedrich August I. von Sachsen gefangen gehalten wurde, um Gold zu machen, gelang es im Jahre 1709, die Masse des echten Porzellans mittels des kurz zuvor bei Aue in Sachsen entdeckten und damals als Puder benutzten Kaolins herzustellen. Im folgenden Jahre wurde auf der Albrechtsburg bei Meißen die erste europäische Porzellanfabrik errichtet. Trotz strengster Geheimhaltung wurde das Böttgersche Verfahren in Deutschland und andern Ländern Europas bald bekannt. Schon im Jahre 1718 entstand eine Fabrik in Wien. Die Berliner Porzellanmanufaktur wurde im Jahre 1750 gegründet.

Das deutsche Reich, in welchem 1896 172 Porzellanfabriken bestanden, führte in diesem Jahre an Porzellan für 36 Mill. M. aus und nur für $1^1/_3$ Mill. M. ein.

Die Fabrikation des Porzellans ist mühsamer und kostspieliger als die aller andern Tonwaren. Der für das Porzellan verwendbare Ton muß Kaolin sein, denn nur dieser ist rein genug und bleibt beim Brennen völlig weiß. Da er aber in einer Temperatur von 1600° kaum sintert, so ist ihm ein Flußmittel zuzusetzen. Als solches wird meistens der Feldspat in Form des Orthoklases $KAlSi_3O_8$ benutzt. Als dritter Bestandteil wird in der Regel noch Quarz zugefügt, welcher den Scherben durchscheinend machen und verhindern soll, daß in der auf 1600° steigenden Temperatur des Porzellanofens ein allzu starkes Schwinden und Verziehen der geformten Gegenstände eintritt. Die Mischung dieser drei Bestandteile enthält durchschnittlich 55,0 % Tonsubstanz, 22,5 % Feldspat und 22,5 % Quarz. Für chemische Apparate, wie Tiegel, Schalen und Röhren, muß der Gehalt an Feldspat gegen den an Kaolin vermindert werden, weil sich hierdurch die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit des Porzellans gegen Temperaturwechsel erhöht, vorausgesetzt, daß die Brenntemperatur bis zum Verglasen der Masse gesteigert wird.

In welcher Weise man bei der Bearbeitung des Porzellans verfährt, ist in der Fig. 288 [1]) anschaulich dargestellt. Die erste Arbeit besteht in einer möglichst innigen Durchmischung der Bestandteile. Der Kaolin wird von unzersetztem Muttergestein und sonstigen fremden Beimengungen durch den Schlämmprozeſs befreit. Man übergieſst ihn daher in einem Schlämmbottich, wie er in der Figur unten links gezeichnet ist, mit Wasser und bringt das Rührwerk in rotierende Bewegung. Die schweren Gemengteile setzen sich am Boden ab, während die reine Kaolinmasse im Wasser gröſstenteils suspendiert bleibt und mit demselben eine milchige Flüssigkeit bildet. Diese wird nötigenfalls in einem zweiten oder dritten Bottich ebenso behandelt, bis in der milchigen Suspension nur noch äuſserst feine Teilchen vorhanden sind. Bei A sieht man einen Haufen Feldspat, welcher in einem Pochwerk grob zerstoſsen ist.



Fig. 288.
Die Porzellanbereitung.

Er wird auf dem Kollergang B gemahlen, in welchem sich zwei vertikal gerichtete Mühlsteine aus Granit gegen eine steinerne Unterlage bewegen. Das Pulver wird dann in einer Kugelmühle sehr fein zerkleinert. Ähnlich wird der Quarz behandelt, nachdem er durch Glühen und darauf folgendes Ablöschen mit kaltem Wasser „mürbe“ gemacht ist. Sodann werden die letzteren beiden Stoffe in bestimmtem Verhältnis dem Kaolinschlamm beigemischt. Hat sich der Brei abgesetzt, so wird der gröſste Teil des ihm anhaftenden Wassers mittels Filterpressen entfernt. Die Masse wird hierauf wiederholt geknetet und in einem Lagerkeller längere Zeit sich selbst überlassen. Dabei finden unter Entbindung übelriechender Gase Vorgänge statt, die als das „Faulen“ bezeichnet werden und eine Erhöhung der Plastizität der Masse zur Folge haben.

Die Porzellanmasse wird entweder auf der Töpferscheibe oder durch

1) Original im Leipziger Schulbilderverlag von F. E. Wachsmuth in Leipzig.

Pressen, Giefsen und Modellieren geformt. Der Former E ist im Begriff, auf der Töpferscheibe einen Topf herzustellen. Von der Masse D bringt er ein genügendes Quantum auf die Arbeitsscheibe, legt, während er mit den Beinen die Scheibe in Bewegung setzt, die hohlen Hände um die rotierende Masse, drückt in dieselbe mit beiden Daumen von oben her eine Vertiefung ein und erweitert diese bis zur bestimmten Gröfse. Für schwierigere Formen legt er schliefslich an der Innen- oder Aufsenwand des noch nicht fertigen Gefäfses eine Schablone an, d. h. ein Holz, in welches das Profil des zu formenden Gegenstandes geschnitten ist. Teller, Tassen, Schüsseln und ähnliche Gegenstände werden nach einer auf der Arbeitsscheibe zu befestigenden Gipsform angefertigt, welche die Gestalt des innern Hohlraums des herzustellenden Gegenstandes hat. Dieser Gipsform wird ein dünner Tonlappen, Schwarte genannt, fest angedrückt, und während die Scheibe gedreht wird, erhält die äufsere Fläche der Masse durch Anlegen einer Schablone ihre bestimmte Gestalt. Inzwischen hat der Gips soviel Wasser angesaugt, dafs sich der Gegenstand von der Form abheben läfst. — Der Knabe bei F zeigt, wie die Porzellanmasse in einer zweiteiligen Gipsform, welche an die Sandformen der Eisengiefsereien erinnert, geprefst wird. Der Knabe rechts von F kittet einen in der Presse dargestellten Henkel an eine Kanne, und zwar mittels einer zu einem dünnen Brei angerührten Porzellanmasse, die man Schlicker nennt. Die Arbeit beider Knaben erläutert ferner, wie Nippfiguren, Blumen, Puppenköpfe, überhaupt solche Gegenstände entstehen, die aus vielen Teilen zusammengesetzt werden müssen. Letztre werden in ein- oder zweiteiligen Formen geprefst und dann mit Schlicker verkittet. — Die Arbeiterin bei G ist damit beschäftigt, eine profilierte Kanne durch Giefsen herzustellen. Mit dünnflüssiger Porzellanmasse füllt sie eine zweiteilige, dickwandige Gipsform bis zum obern Rand. Ist durch das poröse Material der Form das Wasser der Masse abgesaugt, wodurch sich an der Innenwand der Form ein dünner Belag gebildet hat, so wird neue Porzellanmasse nachgegossen, bis die gewünschte Wandstärke erreicht ist. Nach dem Aufklappen der Form wird der Gegenstand herausgenommen und nötigenfalls weiter bearbeitet. — Bei H bemerkt man einige Modelleure, welche an geformten Vasen, Leuchtern, Bilderrahmen etc. allerlei plastische Verzierungen mit dem Griffel einarbeiten oder auch kleine Figuren, Blumen oder andere Ornamente, die sie aus freier Hand geformt haben, anbringen.

Die geformten Objekte müssen zunächst an der Luft langsam trocknen. Man sieht sie bei J auf Regalen stehen und bemerkt hinter J einen Arbeiter, welcher die auf einem Brett befindlichen Gegenstände in den Trockenraum schiebt.

Nach dem Trocknen werden die Porzellangegenstände in Chamottekapseln eingeschlossen und gebrannt, und zwar zweimal, das erste Mal nur verglüht bei Temperaturen von 800 bis 900°, so dafs die Masse noch porös, aber fest genug geworden ist, um bei der Auftragung der Glasurmasse nicht zu zerbrechen; das zweite Mal werden die Gegenstände bei 1500 bis 1600° scharf- oder glattgebrannt. Fig. 289 erläutert die Konstruktion eines älteren Porzellanofens, nämlich eines Etagenofens, wie er noch vielfach, namentlich für feinere Waren, gebraucht wird. K ist der Scharffeuer- und L der Verglühraum. Letztrer verengt sich nach oben zur Esse. Rings um K sind einige Feuerungen angebracht, deren Flammen zunächst den Scharffeuerraum heizen und

hierauf durch Kanäle an der Decke desselben in den Verglühraum eindringen.

Die Glasurmasse ist ein in vielem Wasser suspendiertes, höchst fein gemahlenes Gemisch der Bestandteile des Scherbens, nur ist der Feldspatgehalt etwas gröſser und daher der Schmelzpunkt tiefer. Sie ergibt ein aluminiumhaltiges Kalium-Calciumsilikat, das im Scharffeuer, in welchem der Scherben eben erweicht, schmilzt. Da sie sich mit diesem innig vereinigt, so sind Haarrisse in der Glasur der fertigen Ware nur selten zu bemerken. Die Gegenstände werden nach dem ersten Brande in die Glasurmasse eingetaucht und sogleich wieder herausgezogen (s. bei O Fig. 288.) Das Wasser wird sehr bald von dem porösen Scherben aufgesaugt, so daſs sich eine gleichmäſsige, dünne Schicht auf der Oberfläche der Gegenstände absetzt. Da das Porzellan beim Brennen erweicht, so muſs man die Gegenstände, um einem Verziehen möglichst vorzubeugen, auf breiter Basis in die Kapseln stellen. Sie berühren daher den Boden derselben in einem ihnen beim Formen verliehenen Ring, von welchem die Glasursubstanz zu entfernen ist, damit ein Anschmelzen verhindert wird. Alle Porzellangegenstände zeigen deshalb an der Stelle, mit der sie auf der Kapsel standen, keine Glasur (Unterschied vom Steingut.) Wie die zu brennenden Gegenstände in den Kapseln untergebracht werden, ist bei N (Fig. 288) zu erkennen. Man sieht auch, wie die Kapseln säulenartig übereinander geschichtet und so in die beiden Räume des Ofens eingetragen werden. Ist letztrer gefüllt, so werden die Türen vermauert. Ein Brand dauert etwa 24 Stunden. Nach 2 bis 3 Tagen hat sich der Ofen soweit abgekühlt, daſs er ausgeräumt werden kann. Die Schwindung der Masse während des Brennens beträgt bis 13 % ihrer linearen Ausdehnung, wovon 1/4 auf den ersten Brand kommt.

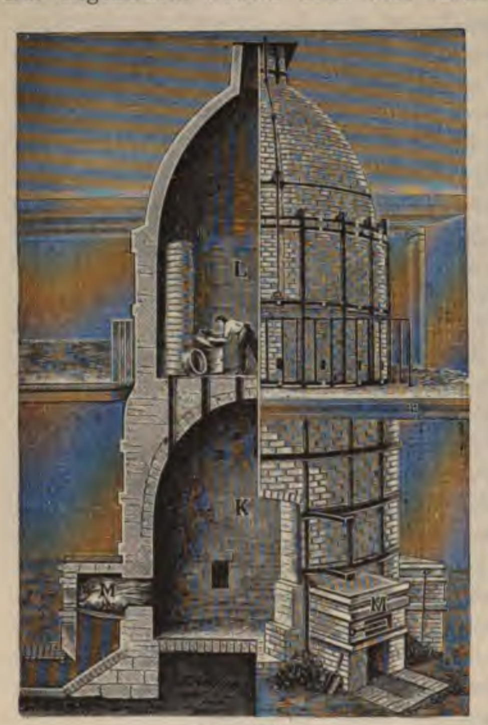


Fig. 289.
Porzellanofen.

Die Porzellanwaren werden, da sich an denselben oft Verbiegungen, Risse, Blasen oder Flecke zeigen, in **Feingut**, **Mittelgut** und **Ausschuſs** sortiert und in den Lagerraum P (Fig. 288) geschafft. Ein gröſseres, gänzlich fehlerloses Service ist eine Seltenheit.

Gegenstände, wie Statuen, Büsten und Reliefs, bei denen eine glänzende

Oberfläche die Schärfe der Umrisse beeinträchtigen würde, erhalten keine Glasur. Sie werden daher nur im Scharffeuer gebrannt. Trotzdem ist für sie der Name Biskuitware gebräuchlich.

Viele Porzellangegenstände werden mit Malereien versehen, die einen sehr bedeutenden künstlerischen Wert haben können. Die färbenden Stoffe sind, wie in der Glasmalerei, fast nur Metalloxyde. Man unterscheidet das Malen unter der Glasur und das auf der Glasur. Zu Unterglasurfarben, die den Vorzug haben, sich nicht abzunutzen, können nur die Oxyde des Kobalts (blau, Meißsener Zwiebelmuster), Chroms (grün) und Urans (schwarz) verwendet werden, da nur diese die Temperatur des Scharffeuers vertragen, ohne sich zu verflüchtigen. Im übrigen wird das Porzellan auf der im Scharffeuer geschmolzenen Glasur bemalt, und zwar in allen möglichen Nuancen mittels der durch Metalloxyde gefärbten Bleigläser, deren Pulver mit Öl verrieben, der Glasur des Gegenstands aufgetragen und in einer Muffel bei Rotglut eingebrannt wird, ohne mit der Flamme in Berührung zu kommen. Die Vergoldung wird wie in der Glasmalerei ausgeführt. Das metallische Silber ist zu flüchtig. Dagegen bewirkt man die Versilberung mittels eines Gemisches von Gold- und Platinpulver.

§ 95.

Die Spektralanalyse.

Erwärmt man auf elektrischem Wege ein Platinblech, welches sich im Brennpunkt eines Hohlspiegels befindet, bis zu einer Temperatur von etwa 400° und bringt die Hand in die Nähe des Blechs, so empfindet man Wärme, weil das heiße Blech die Luft, und letztre die Hand erwärmt (leitende Wärme). In weiterer Entfernung von der Wärmequelle hört die Wärmeempfindung auf, obwohl sich der Haut bei 18° noch ein Temperaturunterschied von $^1/_8$° bemerkbar machen würde. Stellt man indessen 1 oder 2 m weit vom Hohlspiegel diesem einen zweiten Hohlspiegel gegenüber, so beobachtet man im Brennpunkt des letztren eine lebhafte Temperaturerhöhung; sie reicht sogar aus, ein Schwefelhölzchen zu entzünden. Dieser Erscheinung liegen die Wärmestrahlen zu Grunde, welche von der Wärmequelle ausgehen und sich nach der Reflexion am zweiten Hohlspiegel in dessen Brennpunkt vereinigen (strahlende Wärme).

Die Wärmestrahlen bestehen in einer schwingenden (pendelnden) Bewegung des alle Räume und alle Dinge erfüllenden, elastischen, unwägbaren Äthers. Durch die infolge der Temperaturerhöhung gesteigerte Bewegung der kleinsten Teilchen des warmen Körpers werden die Ätherteilchen in der Nähe desselben angeregt, senkrecht zur Richtung eines Wärmestrahls hin und her zu pendeln. Dabei zwingen sie die benachbarten Ätherteilchen, die nämliche Bewegung auszuführen, so daß sich letztre durch den Raum fortpflanzt, und zwar mit der außerordentlichen Geschwindigkeit von 300 000 km pro Sekunde. Alle Ätherteilchen, die zum Mitschwingen in derjenigen Zeit veranlaßt werden, in welcher das Anfangsteilchen einmal hin und her pendelt, bilden eine Wärme-

welle und liegen auf einer Strecke des Strahls, welche man die Wellenlänge nennt. Unter den von jenem Platinblech ausgehenden Wärmewellen gibt es z. B. solche, welche 1000 $\mu\mu$ (Milliontel Millimeter) lang sind, und für diesen Fall ist die Zahl der Schwingungen eines Ätherteilchens pro Sekunde, also auch die Zahl der sich bildenden Wellen 300 000 km : 1000 $\mu\mu$ = 300 Billionen. Jedoch pflanzen sich die Ätherwellen künstlicher Wärmequellen in Wirklichkeit nie bis in grofse Entfernungen fort, weil ihnen die Energie ausgeht. Wie weit eine solche Fortpflanzung nachweisbar ist, hängt davon ab, wie grofs der Ausschlag der pendelnden Anfangsätherteilchen, d. h. wie grofs die Amplitude ihrer Schwingungen ist. Letztre aber steigt mit der Zunahme der Temperatur und Oberfläche der Wärmequelle. Treffen die an sich kalten Wärmewellen auf einen Körper, welcher sie absorbiert, so erhitzen sie denselben, indem ihre Energie zur Beschleunigung der Bewegung seiner Massenteilchen verbraucht wird (Erwärmung der Luft und der Erdoberfläche durch die Sonnenstrahlung).

Ähnlich wie die Wärmewellen verhalten sich die Lichtwellen. Wenn man die Temperatur jenes Platinblechs durch Verstärkung des elektrischen Stroms auf etwa 525° erhöht, so nimmt nicht allein die Amplitude der Wärmewellen des Äthers zu, sondern es treten noch neue, und zwar kürzere Wellen im Äther auf, welche die Netzhaut des Auges in der Weise erregen, dafs das Blech rotglühend erscheint, also nicht blofs als Wärme-, sondern auch als Lichtquelle wirkt. Bei fortgesetzter Steigerung des elektrischen Stroms wächst die Temperatur des Platinblechs schliefslich so stark an, dafs das ausgestrahlte Licht als weifs empfunden wird.

Das weifse Licht ist jedoch aus vielen Lichtstrahlen zusammengesetzt, welche sich durch ihre Wellenlänge unterscheiden. Ein Glasprisma lenkt dieselben verschieden stark ab und bietet daher ein Mittel dar, sie voneinander zu trennen, so dafs man sie nebeneinander beobachten kann. Zu diesem Zweck verschaffe man sich zunächst ein schmales Bündel parallel gerichteter Strahlen des weifsen Lichts, indem man vor dem senkrecht stehenden weifsglühenden Platinblech ein Kollimatorrohr horizontal aufstellt. Durch den am vordern Ende desselben befindlichen vertikalen Spalt tritt ein Bündel Lichtstrahlen in das Rohr ein, und aus einer Sammellinse, die vom Spalt um ihre Brennweite entfernt ist, tritt es parallel gerichtet aus. Fällt es nun schräg auf die eine Seitenfläche eines senkrecht stehenden dreikantigen Glasprismas, so werden in diesem die Strahlen gebrochen, und zwar die langwelligen weniger als die kurzwelligen. Das weifse Licht wird also in seine einzelnen Strahlen zerstreut, und diese Zerstreuung wird noch verstärkt, wenn die Strahlen an der benachbarten Prismenfläche aus dem Glas wieder in die Luft übertreten. Sobald sie daher auf einen weifsen Schirm fallen, beobachtet man ein breites Lichtband. Dasselbe besteht aus einzelnen, ineinander übergehenden farbigen Feldern und wird das Spektrum des weifsglühenden Platinblechs genannt. Das von der Richtung des ursprünglichen Lichtbündels am wenigsten abgelenkte Feld erscheint rot. Ihm folgt ein orangefarbiges, dann ein gelbes, grünes, blaues und violettes Feld. Die eben sichtbaren roten Strahlen bestehen aus Wellen, welche 800 $\mu\mu$ lang sind. Die Wellenlängen der nach dem

violetten Ende des Spektrums folgenden Strahlen verringern sich nach und nach, bis sie schliefslich nur noch 400 $\mu\mu$ betragen. — Schärfer erscheint das Bild des Spektrums, wenn man es durch ein hinter dem Prisma horizontal aufgestelltes Fernrohr betrachtet. Einen aus Kollimatorrohr, Prisma und Beobachtungsfernrohr bestehenden Apparat, dessen Teile auf einem Stativ um einen Mittelpunkt drehbar angebracht sind, nennt man ein Spektroskop.

Wie das Platinblech liefern alle Körper in der Weifsglut, mögen sie bei diesen hohen Temperaturen fest bleiben oder schmelzen, ein kontinuierliches Spektrum. Am leichtesten erhält man dasselbe mit Hilfe der verschiedenen künstlichen Beleuchtungsmittel, in denen der Kohlenstoff oder die Edelerden infolge ihres Glühens das Leuchten bewirken. Jedoch weichen die einzelnen Spektren insofern voneinander ab, als ihre farbigen Felder einen verschiedenen Helligkeitsgrad aufweisen, je nach der Temperatur und der chemischen Natur des glühenden Stoffs. Ferner sind die Arten der Strahlen, welche von jenen Lichtquellen ausgehen, nicht blofs auf solche beschränkt, deren Wellenlängen von 800 bis 400 $\mu\mu$ schwanken, also auf solche, welche das menschliche Auge als Licht zu empfinden vermag. Vielmehr verlängert sich ihr Spektrum jenseit des roten und des violetten Feldes um ein breites ultrarotes bezw. ultraviolettes Band. Jenes gibt sich durch seine Wärmewirkung mittels einer Thermosäule, dieses durch seine photographische Wirkung oder dadurch zu erkennen, dafs es gewisse Körper, wie Uranglas oder Baryumplatincyanür, zum Leuchten anregt (Fluorescenz).

Die Reihenfolge der farbigen Felder nebst dem Ultrarot und Ultraviolett beobachtet man auch, wenn man das Kollimatorrohr eines Spektroskops gegen das direkte oder das von einer weifsen Wolke reflektierte Licht der Sonne richtet. Doch zeigen sich im sichtbaren Teil des Sonnenspektrums noch einzelne dunkle Linien, die nach ihrem Entdecker die Fraunhoferschen Linien genannt sind. Sie erscheinen deutlicher und zahlreicher, wenn man ein Prisma von stärkerem Zerstreuungsvermögen oder mehrere derselben benutzt. Die 11 wichtigsten jener Linien (s. Nr. 1 Spektraltafel am Ende) sind mit den Buchstaben des Alphabets bezeichnet und entsprechen folgenden Wellenlängen:

A	a	B	C	D	E	b	F	G	H	H
760	722	687	656	589,6	527	517	486	434	397	393

Die Erklärung für die Entstehung dieser Linien wird am Schlufs dieses § gegeben. Für die spektroskopischen Untersuchungen sind sie insofern von Wichtigkeit, als man mit Hilfe derselben irgend ein Spektrum beschreiben kann, welches man (unter Benutzung eines vor dem Spalt anzubringenden total reflektierenden Prismas) im Spektroskop gleichzeitig mit dem Sonnenspektrum ober- oder unterhalb desselben entstehen läfst.

Während die festen oder geschmolzenen Stoffe in der Weifsglut ein kontinuierliches Specktrum liefern, in welchem alle vom Auge wahrnehmbaren Strahlengattungen ohne Unterbrechung vorhanden sind, erzeugen glühende Gase oder Dämpfe diskontinuierliche Spektren, d. h. farbige Linien oder Bänder, welche durch dunkle Zwischenräume geschieden sind, weil nur Strahlen

von gewisser Wellenlänge und Brechbarkeit von der Lichtquelle erregt werden. Das Aussehen dieser Spektren ist sehr verschieden, da es einerseits von der chemischen Natur des Stoffs, anderseits von den Temperaturen und den Drucken abhängt, welche ihm erteilt werden. Doch ist es für jeden Stoff unter den nämlichen Bedingungen konstant und stellt daher ein charakteristisches Merkmal desselben dar. Von den diskontinuierlichen Spektren glühender Gase oder Dämpfe sind folgende hervorzuheben.

Der Wasserstoff leuchtet in der kapillar verengten Strecke *ab* einer Plücker-Röhre (Fig. 290), in welcher er unter dem geringen Druck von etwa 2 mm Quecksilber eingeschlossen ist, mit rosenrotem Licht, sobald zwischen den an den Röhrenenden angebrachten Aluminiumelektroden der Funkenstrom eines Induktoriums übergeht. Beobachtet man dieses Licht mit dem Spektroskop, so sieht man auf dunklem Grunde (s. Nr. 2 der Spektraltafel) drei helle Linien, eine rote, eine grünblaue und eine blaue, die den Linien C, F und G des Sonnenspektrums nahe liegen, und den Strahlen der Wellenlängen 656,3 bezw. 486,1 und 434,2 $\mu\mu$ entsprechen. Das so erhaltene Wasserstoffspektrum ist also ein Linienspektrum. Bei zunehmendem Druck des Wasserstoffs verbreitern sich die Linien zu hellen Banden, und das Bandenspektrum geht schliefslich in ein kontinuierliches Spektrum über, wenn der Wasserstoff auf 10 Atm. komprimiert ist. Man mufs annehmen, dafs die Linien durch die isolierten Atome, die Banden aber durch die Molekeln des Wasserstoffs verursacht werden.

Fig. 290. Plücker-Röhre.

Der in einer Plücker-Röhre unter einem Druck von etwa 2 mm eingeschlossene Stickstoff erzeugt im Funkenstrom ein prächtiges violettes Licht. Das Spektrum des letztren ist aus vielen Banden zusammengesetzt, welche im Rot nach beiden Seiten an Helligkeit abnehmen, während sie in den übrigen Teilen des Spektrums an der weniger brechbaren Seite scharf begrenzt sind (s. Nr. 3 der Spektraltafel). Erst wenn die Kapillare *ab* (Fig. 290) eng genug ist, und die Funkenentladung kräftiger erfolgt, sieht man statt des Bandenspektrums ein Linienspektrum, weil dann, wie man annimmt, die Molekeln des Stickstoffs in Atome zerfallen.

Auch Stoffe, welche bei gewöhnlicher Temperatur fest oder flüssig sind, liefern diskontinuierliche Spektren, wofern sie sich durch geeignete Wärmequellen in die Form von Gasen oder Dämpfen, welche Licht emittieren, bringen lassen. Im allgemeinen gilt die Regel, dafs das Spektrum eines chemischen Elements, welches bei genügend hoher Temperatur in Atome zerfallen ist, aus bestimmten Linien gebildet wird, während sich das Spektrum einer Verbindung, deren Molekeln in der Temperatur, bei welcher das Licht erregt wird, noch als solche bestehen, durch bestimmte Banden kennzeichnet.

Von den Spektren der Metalle lassen sich am leichtesten die der Alkalien sowie die des Thalliums, Indiums und Galliums, dreier sehr spärlich vorkommender, namentlich in Zinkerzen gefundener Metalle, erhalten. Ihre Salze, besonders die Chloride, sind nämlich schon in der Flamme des Bunsenbrenners flüchtig und werden in derselben zu den Metallen reduziert, deren

Dämpfe infolge der in der Flamme stattfindenden chemischen Prozesse leuchten und bereits der Flamme selbst eine charakteristische Färbung erteilen. Hierzu genügt es, geringe Bruchteile eines Milligramms der Salze am Öhr eines Platindrahts in den äufseren Flammenmantel zu bringen. Das gelbe Licht, welches die Flamme des Bunsenbrenners ausstrahlt, wenn Natriumverbindungen in dieselbe gelangen, zeigt bei der spektroskopischen Betrachtung nur die gelbe Linie der Wellenlänge 589 $\mu\mu$, die der Sonnenlinie D sehr nahe steht. Sie erweist sich mittels eines Prismas von stärkerem Dispersionsvermögen als eine Doppellinie (s. Nr. 4 der Spektraltafel). Jenes Licht darf daher als einfarbig oder monochromatisch angesehen werden. — Das durch Lithiumverbindungen rot gefärbte Licht der Flamme enthält aufser den starken, roten Strahlen der Linie α (670,8 $\mu\mu$) noch schwächere Strahlen der Linie β (610,2 $\mu\mu$); (s. Nr. 5 der Spektraltafel). — Für das Spektrum des Kaliums (s. Nr. 8 der Spektraltafel), dessen Salze die Flamme violett färben, ist die rote, mit der Sonnenlinie A zusammenfallende Linie von 760 $\mu\mu$ kennzeichnend. Bei etwas höherer Temperatur erscheint noch eine rote der Sonnenlinie B entsprechende Linie von 694 $\mu\mu$, sowie eine violette Linie β von 404 $\mu\mu$, welche bei genauerer Einstellung als Doppellinie wahrgenommen wird. Aufserdem wird bei Anwesenheit gröfserer Mengen Kaliumdampf ein heller Schein sichtbar, welcher im Grün am stärksten ist. Die Spektren des Rubidiums und Cäsiums, der Alkalimetalle von höherem Atomgewicht, sind bedeutend linienreicher (s. Nr. 7 und 6 der Spektraltafel). Obwohl ihre Salze der Flamme eine Färbung geben, welche das Auge als violett empfindet, löst das Spektroskop dieses Licht in Strahlen sehr verschiedener Wellenlänge vom Rot bis zum Violett auf. Von diesen sind besonders die Doppellinien β und α von 422 und 420 $\mu\mu$ bezw. 459 und 456 $\mu\mu$ hervorzuheben, insofern sie die Ähnlichkeit beider Elemente untereinander sowie die nahe Beziehung derselben zum Kalium dartun. — Das Thalliumlicht ist wie das Natriumlicht monochromatisch, da sein Flammenspektrum nur eine grüne Linie α von 534,9 $\mu\mu$ nahe der Sonnenlinie E aufweist (s. Nr. 12 der Spektraltafel). Die durch Indiumsalze schön blau gefärbte Flamme läfst im Spektroskop aufser der blauen Linie α (451 $\mu\mu$) noch die violette Linie β (410 $\mu\mu$) erkennen (s. Nr 13 der Spektraltafel).

Da diese Linienspektren für jedes der genannten Metalle charakteristisch sind und unabhängig voneinander erscheinen, auch wenn ein Gemisch ihrer Salze in die Flamme des Bunsenbrenners gebracht wird, so bietet das Spektroskop ein bequemes Mittel der Analyse dar, denn ein blofser Blick in den Apparat ist für die Anwesenheit jener Metalle entscheidend. Dazu kommt noch, dafs die minimalsten Mengen der Stoffe, welche die Wage nicht mehr anzeigt, für spektroskopische Untersuchungen ausreichen. **Kirchhoff** und **Bunsen,** denen die Wissenschaft diese so überaus erfolgreiche Methode der **Spektralanalyse** verdankt, haben selbst bald nach der Konstruktion ihres Spektroskops (im Jahre 1860) die Bedeutung dieses Instruments dargelegt, unter anderem dadurch, dafs sie das Lithium als ein spurenweise sehr verbreitetes Element (in Mineralwässern, in Pflanzenaschen, im Blut, in der Milch etc.) nachwiesen und in den Dürkheimer Quellen die Elemente Rubidium und

Cäsium, die wegen ihrer außerordentlich geringen Mengen wahrscheinlich unbekannt geblieben wären, entdeckten. Nur mit Hilfe des Spektroskops ist später die Entdeckung einer ganzen Reihe andrer seltener Elemente, z. B. des Thalliums, Indiums und Galliums, gelungen. — Aber die Ergebnisse der bisher mehr und mehr in Anwendung gekommenen Spektralanalyse gehen noch weiter, wie bald zu ersehen ist.

Die Flamme des Bunsenbrenners verflüchtigt auch die Salze der alkalischen Erden. Sie nimmt bei Gegenwart der Strontium- und Calciumsalze eine rote, bei Gegenwart der Baryumsalze eine grüne Färbung an (bengalische Flammen S. 242). Indessen zeigen die Spektren nicht bloſs scharfe, sondern auch unscharfe Linien und z. T. breite, mehr oder weniger abschattierte Banden (s. Nr. 9, 10 und 11 der Spektraltafel). Hieraus geht hervor, daſs die Reduktion bis zu den Metallen in der Flamme des Bunsenbrenners nur unvollständig ist, daſs vielmehr ein groſser Teil jener Salze in die Oxyde übergeht, welche Dampfgestalt annehmen ($CaCl_2 + H_2O = 2HCl + CaO$). Immerhin sind diese Spektren zur Erkennung der alkalischen Erden noch geeignet. Erst in der Hitze des von einem kräftigen Induktorium hervorgebrachten Stroms von Funken, welche zwischen einer oberen positiven und einer unteren, von der Salzlösung umgebenen negativen Platinelektrode überspringen, treten die reinen Dämpfe der Metalle auf. Dieselben färben das Funkenlicht, und die Spektren enthalten nur noch Linien. — Auch die reinen Linienspektren der Schwermetalle erhält man mittels eines Funkenstroms, wenn die Metalle selbst als Elektrodenmaterial dienen. Die Linien dieser Spektren sind in der Regel so zahlreich, daſs sich nicht selten mehrere Tausend unterscheiden lassen. Wird die Funkentemperatur noch durch Einschaltung einer Leydener Flasche verstärkt, so erscheinen meistens noch mehr Linien, besonders im Ultraviolett, wo sie mittels photographischer Platten erkannt werden. Es leuchtet ein, daſs diese Spektren weniger übersichtlich und daher für den analytischen Chemiker von geringerer Bedeutung sind als die der Alkalien und alkalischen Erden.

Bisher war von Emissionsspektren die Rede, d. h. von solchen, welche im Spektroskop entstehen, wenn das von glühenden Stoffen ausgesendete Licht in den Spalt des Kollimatorrohrs gelangt. Man hat aber noch die Absorptionsspektren zu unterscheiden. Bringt man zwischen eine als Lichtquelle dienende Petroleumlampe und den Spalt eines Spektroskops einen festen, durchsichtigen, farbigen, von parallelen Ebenen begrenzten Körper oder eine durchsichtige, farbige, in einem vierseitigen Trog befindliche Lösung, so werden hierdurch gewisse Strahlen des weiſsen Lichts verschluckt. Man beobachtet daher im Spektrum des Lampenlichts dunkle Banden von bestimmter Lage und bestimmtem Grad der Dunkelheit. Solche Absorptionsspektren sind für analytische Untersuchungen nicht minder wichtig als die Emissionsspektren, besonders deshalb, weil viele Stoffe, welche die hohen Temperaturen, wie sie die Lichtemission voraussetzt, nicht aushalten, in gelöstem Zustand charakteristische Absorptionsspektren liefern. So löscht eine Lösung von Kaliumpermanganat gewisse Strahlengattungen aus, welche zwischen den Sonnenlinien D und F liegen. Man beobachtet in diesem Gebiet fünf dunkle Streifen, die sich von bestimmten Stellen aus mit der Zunahme der Konzentration verbreitern.

Ähnlich verhalten sich die Lösungen der natürlichen und künstlichen Farbstoffe. Das Aussehen der Absorptionsspektren der letztern führt zu Schlüssen über den an sich so komplizierten Bau der Molekeln der Stoffe und über den Einflufs, den gewisse Atomgruppen auf die Farbe derselben ausüben. Da sich ferner die Absorptionsspektren mit der Natur der Lösungsmittel sowie durch Zusätze von Reagentien in charakteristischer Weise ändern, so lassen sich derartige Untersuchungen aufserordentlich erweitern. Die Identifizierung der fraglichen Stoffe gewinnt hierdurch an Sicherheit. Daher hat dieser Teil der Spektralanalyse eine hohe Bedeutung erlangt, namentlich auch für den praktischen Chemiker, welcher unter anderm die Echtheit der Edelsteine, die Farbstoffe der Gewebe, die Verfälschung der Nahrungsmittel, sowie in kriminalistischen Fällen die Art der giftigen Alkaloide und die Natur des Bluts zu prüfen hat.

Auch Gase vermögen von dem in sie eindringenden weifsen Licht gewisse Strahlengattungen auszulöschen, also Absorptionsspektren zu erzeugen. Von dem Stickstoffdioxyd, dem Chlor, sowie dem Brom- und Joddampf genügen schon dünne Schichten, um die Absorption erkennbar zu machen. Dagegen setzen die in geringen Mengen farblosen Gase, wie auch die Luft, zur Beobachtung ihrer Absorptionsspektren weit dickere Schichten voraus.

Für die glühenden Gase oder Dämpfe hat Kirchhoff das Gesetz aufgestellt, dafs sie das Licht derjenigen Wellenlängen absorbieren, welches sie selbst emittieren. Folgender Versuch macht dies anschaulich. Auf den Rand eines breiten Bunsenbrenners, wie er Fig. 9 S. 13 dargestellt ist, lege man eine mit Kochsalzlösung getränkte Asbestschnur. Die aus dieser effloreszierenden Salzteilchen färben die Flamme gelb. Dicht vor jenem Brenner stelle man einen gewöhnlichen Bunsenbrenner auf, in dessen kleiner Flamme metallisches Natrium verdampft wird. Letztres befindet sich in einem Phosphorlöffel, welcher zu einer Rinne gebogen ist, die man senkrecht zum Breitbrenner richtet. Alsdann erscheint (schon bei gewöhnlichem Tageslicht) die Flamme des metallischen Natriums, deren unterer hellerer Teil durch einen Metallschirm abzublenden ist, von einem breiten schwarzen Saum umgeben, wie wenn sie stark rufste. Denn diejenigen gelben Strahlen der Breitbrennerflamme, welche auf den Saum der sich vom Löffel erhebenden Flamme fallen, werden fast vollständig absorbiert, während von den weniger heifsen Natriumdämpfen des Saums selbst nur wenig Licht emittiert wird. Ändert man den Versuch in der Weise ab, dafs man das weifse Licht einer Bogenlampe jene Breitbrennerflamme und dann einen Schlitz passieren läfst, hinter welchem ein Glasprisma das Lichtbündel zerstreut, so erscheint das auf einen weifsen Schirm geworfene Spektrum kontinuierlich bis auf eine schwarze Linie im Gelb. Falls das Kochsalz der Asbestschnur Lithium-, Thallium- und Indiumverbindungen enthielte, so würden im Spektrum an denjenigen Stellen, welche die hellen Linien der Flammenspektren dieser Stoffe einnehmen würden, ebenfalls dunkle Linien zu beobachten sein.

Diese Vorgänge der „Umkehrung“ jener Linienspektren führen zu dem Schlufs, dafs das Auftreten der Fraunhoferschen Linien des Sonnenspektrums, von denen man bei starker Dispersion der Glasprismen mehrere Tausend gezählt hat, durch die Absorption gewisser Lichtwellen seitens der glühenden

Dämpfe bestimmter, in der Sonnenphotosphäre vorhandener Elemente bedingt ist. Stellt man nun fest, mit welchen Linien der Linienspektren der Elemente die dunklen Sonnenlinien zusammenfallen, so gewinnt man ein Urteil über die chemische Zusammensetzung der Dampfhülle der Sonne (sowie der Fixsterne). So hat das Spektroskop auch eine chemische Analyse der so weit entfernten Himmelskörper ermöglicht, und es hat sich bisher ergeben, daſs kein chemisches Element, welches sich nicht auch auf der Erde findet, andern Weltkörpern zukommt. In betreff des Kerns der Sonne (und der Fixsterne) muſs man annehmen, daſs derselbe wegen seiner enorm hohen Temperatur gasförmig ist, daſs jedoch die ihn bildenden Gase, die nur aus Elementaratomen bestehen können, weit dichter sind als die schwersten der bekannten festen Körper. Die auſserordentlich hohe Temperatur und Dichte dieses Kerns macht es aber begreiflich, daſs das Spektrum der Sonne kontinuierlich ist, wenn man von dem minimalen Bruchteil ihres überaus intensiven Lichts, welcher von ihrer Dampfhülle absorbiert wird, absieht.

§ 96.

Photochemische Vorgänge.

Bei der Entstehung der leuchtenden Flammen wird ein Teil der den reagierenden Stoffen innewohnenden chemischen Energie in Form von Wärme und Licht entbunden. Das Licht geht gröſstenteils erst aus der Wärme hervor, indem diese die Temperatur der in der Flamme vorhandenen festen Stoffe so hoch steigert, daſs von ihnen sichtbares Licht ausstrahlt, dessen Helligkeit nach dem Stefanschen Gesetz proportional der fünften Potenz der absoluten Temperatur zunimmt. Teilweise aber entsteht das Licht durch direkte Umsetzung der freiwerdenden chemischen Energie (Chemiluminescenz), wie deutlich durch die Helligkeit des brennenden Magnesiums dargetan wird, dessen Temperatur etwa nur 1350° ist, aber 5000° betragen müſste, wenn die Lichtentwicklung lediglich auf die durch die Temperatur veranlaſste Strahlung zurückgeführt werden sollte. Das Licht, welches die selbstleuchtenden Organismen (Leuchtkäfer, Photobakterien etc.) erzeugen, ohne überhaupt eine Temperaturerhöhung erkennen zu lassen, beruht wahrscheinlich ausschlieſslich auf Chemiluminescenz.

Umgekehrt vermag auch die strahlende Energie des Lichts chemische Veränderungen hervorzurufen. Derartige Vorgänge bezeichnet man als photochemische. Sie sind mannigfacher Art, aber bisher nur an relativ wenigen Stoffen beobachtet.

Die photochemischen Prozesse im allgemeinen. Der wichtigste photochemische Prozeſs ist die durch das Sonnenlicht bewirkte Assimilation der chlorophyllhaltigen Pflanzen (S. 180). In ihnen wird die strahlende Energie der Sonne in Form von chemischer Energie latent, indem das Kohlendioxyd der Luft reduziert, und der Kohlenstoff mit den Elementen des Wassers in die

energiereichen Kohlehydrate umgewandelt wird, wobei die roten und gelben Strahlen am wirksamsten sind. Dagegen hemmen die Sonnenstrahlen, und zwar besonders die brechbareren, die Lebensfunktionen der (nicht mit Chlorophyll ausgestatteten) Pilze, wirken auf viele derselben, auch auf die Krankheitserreger, sogar tödlich und desinfizieren daher zum Wohle der Menschen und Tiere die Luft und das Wasser. Bekannt ist ferner, daſs die den Geweben anhaftenden Farbstoffe, die natürlichen wie die künstlichen, mehr oder weniger schnell am Licht ausbleichen, daſs weiſses Papier, zu dessen Herstellung der ligninhaltige Holzschliff (S. 126) verwendet ist, durch das Licht einen gelben bis braunen Farbenton annimmt, sowie daſs viele organische Verbindungen (Äther, Chloroform, Jodoform, Terpentinöl) infolge der Belichtung in gewissem Grade unbrauchbar werden.

Auch viele anorganische Stoffe werden durch das Licht verändert. Einige Elemente, wie das Selen (S. 138), der gelbe Phosphor (S. 140) und das Silber in bestimmten Zuständen gehen unter dem Einfluſs der Lichtstrahlung in andere Modifikationen über. Die blauen und violetten Strahlen des diffusen Sonnenlichts vereinigen die Elemente Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. Die Anwesenheit von Wasserdampf beschleunigt diesen Vorgang, und im direkten Sonnenlicht verläuft derselbe sogar unter Explosionserscheinung (S. 79). Auch im Chlorwasser wird an der Sonne Chlorwasserstoff gebildet, wobei Sauerstoff frei wird (S. 80). Anderseits zersetzt sich das Kaliumjodid in wäſsriger Lösung infolge der Belichtung bei Gegenwart von Sauerstoff unter Abspaltung von Jod nach der Gleichung:

$$4\,K^{\cdot}J' + 2\,H_2O + O_2 = 4\,K^{\cdot}(OH)' + 2\,J_2.$$

Man erhält daher, wenn man ein mit Jodkalium-Stärkekleister bestrichenes und getrocknetes Papier unter einer Schablone belichtet, ein braunes Bild, welches beim Einlegen in Wasser blau wird. Dem Kaliumjodid schlieſsen sich die Halogenverbindungen des Silbers an, auf deren Verhalten am Licht die später noch näher zu behandelnde photographische Technik beruht. Von den übrigen bisher bekannten photochemischen Vorgängen sind noch zwei hervorzuheben. Vermischt man in einem vierkantigen schmalen Glastrog eine Lösung von Merkurichlorid (1 : 20) mit dem gleichen Volumen einer Lösung von Ammoniumoxalat (1 : 25) und belichtet den Trog eine Minute mit Sonnenlicht oder Magnesiumlicht, so beobachtet man eine Ausscheidung von Merkurochlorid:

$$2\,Hg^{\cdot\cdot}Cl_2'' + (NH_4)_2^{\cdot\cdot}(C_2O_4)'' = 2\,HgCl + 2\,(NH_4)^{\cdot}Cl' + 2\,CO_2.$$

Das Licht bewirkt also die Reduktion der Merkuriionen, indem je eine elektrische Ladung zweier Merkuriionen durch die elektrischen Ladungen der Ionen $(C_2O_4)''$ ausgeglichen wird. Bei längerer Belichtung ist die Menge des Merkurochloridniederschlags so bedeutend, daſs der Inhalt des Trogs weiſs erscheint. In ähnlicher Weise werden durch das Licht die Ferriionen bei Gegenwart von Oxalsäure zu Ferroionen reduziert. Hierbei wird nach der Gleichung:

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3''' + H_2^{\cdot\cdot}(C_2O_4)'' = 2\,Fe^{\cdot\cdot}Cl_2'' + 2\,H^{\cdot}Cl' = 2\,CO_2$$

Kohlendioxyd entbunden. Dieses ist leicht nachweisbar, wenn man das Gemisch der Ferrichloridlösung (60 : 200) mit dem gleichen Volumen der Oxalsäurelösung (20 : 200) in einer flachen Flasche belichtet und letztre mit einem Kalkwasser enthaltenden Apparat, wie ihn der Kolben A der Fig. 160 (S. 170)

zeigt, verschließt. Daß tatsächlich Ferroionen entstehen, erkennt man mittels einer Kaliumferricyanidlösung (S. 345). Bemerkenswert ist es, daß dieser durch das Licht veranlaßte Vorgang auch im Dunkeln stattfindet, wenn man das Lösungsgemisch zum Sieden erhitzt.

Aus den aufgezählten photochemischen Prozessen lassen sich nur wenige allgemeine Schlüsse ziehen. Die Wirkungen des Lichts zeigen sich teils in molekularen Umlagerungen, teils in Zersetzungen, in Reduktionen oder in Oxydationen. Die meisten der an anorganischen Stoffen beobachteten Ergebnisse deuten darauf hin, daß hier das Licht solche Produkte zu erzielen sucht, welche sich durch eine höhere elektrische Leitfähigkeit auszeichnen. Die photochemischen Vorgänge sind entweder exothermisch oder endothermisch. Während bei den letztren die Energie der Strahlung offenbar in chemische Energie übergeht, scheint die Rolle des Lichts bei den exothermischen Vorgängen darin zu bestehen, daß es dieselben einleitet und nach Art eines Katalysators beschleunigt. Die frühere Annahme, daß die photochemisch wirksamen Strahlen im Gebiete des blauen, violetten und ultravioletten Lichts zu suchen seien, hat sich nicht in allen Fällen als richtig erwiesen. Welchen Wellenlängen diejenigen Strahlen angehören, denen die maximale chemische Wirksamkeit zukommt, hängt in erster Linie von der Natur der Stoffe ab, welche dem Einfluß des Lichts unterliegen. Insofern sind also die photochemischen Wirkungen den Resonanzerscheinungen der Schallwellen vergleichbar. Daß das Auge die gelben und grünen Strahlen als die hellsten empfindet, ist hierbei völlig belanglos. Immer aber, wenn Lichtstrahlen chemische Veränderungen hervorbringen sollen, müssen sie von den betreffenden Stoffen absorbiert werden, denn weder dem reflektierten, noch dem durchgelassenen Teil des Lichts kann eine chemische Wirkung zugeschrieben werden. Durch Versuche, welche man als aktinometrische bezeichnet, ist festgestellt, daß der photochemische Effekt der absorbierten Strahlen im allgemeinen der Lichtmenge, d. h. dem Produkt aus Intensität und Dauer der Strahlung, proportional ist.

Die Prozesse der Photographie. Die Kunst des Photographierens, d. h. in verhältnismäßig kurzer Zeit von belichteten Dingen naturgetreue und dauerhafte Bilder mittels der lichtempfindlichen Silberhalogenverbindungen hervorzubringen, wurde im Jahre 1839 von dem Franzosen Daguerre begründet. Zur Anfertigung der Daguerreotypen sensibilisierte man eine blanke Silberplatte, indem man sie im Dunkeln abwechselnd Jod- und Bromdämpfen aussetzte, und brachte sie alsdann an die Hinterwand einer Camera obscura, wo das reelle, durch das Linsensystem der Camera erzeugte Lichtbild auf sie einwirkte. Nach dieser Exponierung war ein Bild auf der lichtempfindlichen Schicht der Platte noch nicht zu erkennen. Wurde diese aber der Einwirkung von Quecksilberdämpfen, welche sich an den vom Licht getroffenen Stellen der Silberhalogene zu einer grauweißen Schicht verdichteten, einige Zeit überlassen und hierauf in einer Natriumthiosulfatlösung, welche die nicht belichteten Silberhalogene löste, gebadet, so war das Bild des Gegenstands entwickelt und lichtecht gemacht d. h. fixiert. Man sah auf einem

dunklen Grunde, der von der blanken Silberfläche gebildet wurde, das matt-weiße, aus Quecksilbertröpfchen bestehende Bild des Gegenstands, wie wenn letztres in einem Spiegel dauernd festgehalten wäre. Schließlich wurde die Platte, um sie vor dem Einfluß der Luft zu schützen, durch Übergießen mit einer Goldchloridlösung oberflächlich vergoldet.

Das Verfahren der Daguerreotypie ist heutzutage kaum noch von praktischer Bedeutung. Die Bilder sind kostspielig und wenig deutlich. Dazu kommt, daß jede Aufnahme nur die Herstellung eines einzigen Bildes zuläßt. Aber jenes Verfahren hat den Grund gelegt für die erstaunlichen Fortschritte, welche die Photographie bis jetzt gemacht hat. Nur in kurzen Umrissen soll im folgenden der heutige Standpunkt der Photographie gekennzeichnet werden.

Während nach Daguerres Methode direkt ein positives Bild entstand, erhält man jetzt bei der Aufnahme immer erst ein Negativ, d. h. ein Bild, auf welchem die hellen Stellen des Gegenstands dunkel, und die dunklen desselben hell erscheinen. Von dem Negativ aber, welches sich auf einer durchsichtigen Platte von Glas oder Celluloid (S. 386) befindet, können beliebig viele positiven Bilder kopiert werden.

Für den gewöhnlichen Negativ-Prozeß benutzt man die Bromsilbergelatinetrockenplatten, welche seit etwa 20 Jahren fabrikmäßig hergestellt werden und daher auch dem Laien (Amateur) das Photographieren möglich gemacht haben. Die Fabrikanten der Platten vermischen zunächst eine mäßig warme Gelatinelösung mit einer Kaliumbromidlösung und fügen bei gedämpftem rotem Licht unter Umrühren ein gewisses Quantum einer Silbernitratlösung hinzu. Ist das so entstehende fein verteilte Silberbromid an sich schon weit lichtempfindlicher als Silberchlorid und Silberjodid, so kann durch Erhitzen des Lösungsgemisches, wobei sich die Silberbromidmolekeln zu größeren Körnern verdichten, die Lichtempfindlichkeit bis zu dem Grade gesteigert werden, daß sich die Belichtungsdauer der fertigen Platten in der Camera auf weniger als $^1/_{1000}$ Sekunde reduzieren läßt (Momentaufnahmen). Nach dem Erstarren wird die Bromsilbergelatineemulsion zerschnitten, von den vorhandenen löslichen Salzen durch Waschen befreit, getrocknet, geschmolzen und endlich auf Glas- oder Celluloidplatten ausgegossen, auf denen sie erstarrt. — Will man mittels solcher vor Licht sorgfältig zu schützenden Trockenplatten eine photographische Aufnahme machen, so legt man eine solche Platte im Dunkeln in eine Casette ein, schiebt diese in die Camera, nachdem letztre auf den betreffenden Gegenstand eingestellt ist, und belichtet die Platte je nach ihrer Art und den jeweiligen Umständen einige Sekunden oder nur Bruchteile einer solchen. — Für das Auge ist die Wirkung, welche das Licht auf die Platte ausgeübt hat, nicht erkennbar. Dennoch hat es die Silberbromidmolekeln verändert und zwar, wie man annimmt, in der Weise, daß nach der Gleichung:

$$2\,AgBr = Ag_2Br + Br$$

aus je zwei Silberbromidmolekeln je eine Silbersubbromidmolekel Ag_2Br entsteht, während sich ein Bromatom abscheidet, welches von der Gelatine gebunden wird. Die Molekeln Ag_2Br sind dort am zahlreichsten, wo das Licht am kräftigsten einwirkte. Gießt man nunmehr bei rotem Licht eine reduzierende

Flüssigkeit auf die Platte, so geht das Silbersubbromid in schwarzes Silber über, und das schwarze Negativbild kommt zum Vorschein. Man nennt diesen Vorgang der Reduktion die Entwicklung des Bildes. Zur Entwicklung sind sehr verschiedene Lösungen in Gebrauch, z. B. der Ferrooxalatentwickler, den man sich durch Vermischen einer Eisenvitriollösung mit einer Lösung von Kaliumoxalat frisch zu bereiten hat:

$$Fe^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2K_2^{\cdot\cdot}(C_2O_4)'' = K_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + K_2^{\cdot\cdot}[Fe(C_2O_4)_2]''.$$

Je drei Molekeln des entstehenden Kaliumferrooxalats stellen beim Übergang in Kaliumferrioxalat je ein Atom Eisen zur Verfügung, und dieses entzieht dem Silbersubbromid das Brom:

$$3K_2^{\cdot\cdot}[Fe(C_2O_4)_2]'' + 3Ag_2Br = 2K_3^{\cdot\cdot\cdot}[Fe(C_2O_4)_3]''' + Fe^{\cdot\cdot\cdot}Br_3''' + 6Ag.$$

Der Entwicklungsvorgang mufs bei einem bestimmten Zeitpunkt abgebrochen werden, da sich andernfalls die Reduktion auch auf nicht belichtetes Silberbromid erstrecken würde. Das Quantum des reduzierten Silbers ist gröfser, als der Menge des vom Licht erzeugten Silbersubbromids entspricht, und zwar deshalb, weil die Silberteilchen in dem Mafse, als sie entstehen, die nach der Tiefe der Gelatineschicht benachbarten und unveränderten Silberbromidmolekeln zu Subbromid reduzieren und so dem vordringenden Entwickler neues Material zur Reduktion vorbereiten. Daher kommt es, dafs die belichteten Stellen der Platte weit dunkler erscheinen, als man nach der kurzen Dauer der Belichtung erwarten sollte. — Das Negativbild ist endlich noch zu fixieren, indem man die Platte nach sorgfältigem Auswaschen der Entwicklungsflüssigkeit in eine Natriumthiosulfatlösung bringt und hierdurch das nicht belichtete Silberbromid entfernt (S. 269). — Fallen die fixierten Negativbilder zu schwach aus, so lassen sie sich verstärken. Zu diesem Zweck legt man sie zunächst in eine Quecksilberchloridlösung, bis sie einen weifslichen Ton angenommen haben:

$$Hg^{\cdot\cdot}Cl_2'' + Ag = HgCl + AgCl,$$

und badet sie hierauf in einer Natriumsulfitlösung:

$$2AgCl + Na_2^{\cdot\cdot}(SO_3)'' + H_2O = Na_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2HCl + 2Ag,$$
$$2HgCl + Na_2^{\cdot\cdot}(SO_3)'' + H_2O = Na_2^{\cdot\cdot}(SO_4)'' + 2HCl + 2Hg.$$

Demnach wird die Zahl der schwarzen Silberteilchen um eine gleiche Zahl schwarzer Quecksilberteilchen verstärkt.

Um von einem photographischen Negativ Positivbilder auf Papier herzustellen, kann man verschiedene Methoden anwenden. Diese unterscheiden sich dadurch, dafs als bildtragende Substanz Kollodium (S. 386) oder Gelatine, ferner als Bildpigment Silber, Gold oder Platin dienen, und endlich dadurch, dafs ohne oder mit Entwickler gearbeitet wird.

Meistens ist das käufliche Chlorsilber-Kollodiumpapier in Gebrauch, das auch Celloidinpapier genannt wird und, wie jene Bezeichnung andeutet, mit einer Silberchlorid enthaltenden Kollodiumschicht bedeckt ist. Wird dasselbe im Kopierrahmen unter dem Negativ stark genug belichtet (15 bis 20 Minuten im Sonnenlicht), so wird das bei kurzer Belichtungsdauer wenig veränderliche Silberchlorid völlig in Silber und Chlor zerlegt, von denen letztres aus dem im Überschufs vorhandenen Silbernitrat neues Silberchlorid erzeugt und hier-

durch zur Kräftigung des Bildes beiträgt. Unter diesen Umständen ist eine Entwicklung des Bildes, welches auf hellem Grunde dunkel genug (positiv) hervortritt, nicht erforderlich. Da aber die Silberteilchen im Kollodium viel feiner verteilt sind, als in der Bromsilbergelatine des Negativs, so ist das Bild von einer braunen Farbe, die beim Fixieren sogar einen unansehnlichen Sepienton annehmen würde. Daher tont man das kopierte Positivbild, nachdem das etwa noch überschüssige Silbernitrat ausgewaschen ist. Man läfst zu diesem Zweck auf das Bild eine mit etwas Natriumthiosulfat versetzte Goldsalzlösung (S. 346) einwirken, bis sich auf den Silberteilchen eine tief dunkelbraune Goldschicht, die bei längerer Tonung einen Stich ins Blaue zeigt, abgesetzt hat:

$$Na^{\cdot}(AuCl_4)' + 3\,Ag = Na^{\cdot}\,Cl' + 3\,AgCl + Au.$$

Das Gold erteilt dem Bilde nicht blofs eine angenehmere Farbe, sondern macht es auch dauerhafter. Nach dem Fixieren, Waschen, Trocknen und Aufkleben auf einen Karton ist das Positiv fertig. — Sehr beliebt sind in neuerer Zeit die mit Platin getonten, auf mattem Papier hergestellten Celloidinbilder, welche an Schärfe die bald zu erwähnenden Platinotypien sogar übertreffen. Die Platintonung wird mittels einer Kaliumplatinochloridlösung:

$$K_2^{\cdot\cdot}(PtCl_4)'' + 2\,Ag = 2\,K^{\cdot}\,Cl' + 2\,AgCl + Pt$$

ausgeführt, bis der samtschwarze Farbenton erreicht ist. Gewöhnlich schliefst man noch eine Goldtonung an, ehe man fixiert.

Das eben erörterte Kopierverfahren setzt länger anhaltendes, helles Sonnenlicht voraus. Indessen kann man auch mit schwächerer Belichtung auskommen, mufs dann aber die nur ankopierten Bilder entwickeln. — Eine Entwicklung ist stets erforderlich, wenn man sich zur Anfertigung der positiven Bilder des käuflichen Bromsilbergelatinepapiers bedient. Da dasselbe sehr lichtempfindlich ist, so genügt die durch eine Petroleumlampe bewirkte, nur wenige Sekunden dauernde Belichtung, um das Bild entwickeln zu können. Nach der Entwicklung und Fixierung ist das Bild fertig. Eine Tonung ist unnötig, denn das reduzierte Silber, das Pigment des Bildes, ist wie auf der negativen Platte schwarz und haltbar. Dieses Verfahren wird auch vielfach zu Vergröfserungen, welche nach kleineren Photographien auszuführen sind, benutzt.

Der als Platindruck bezeichnete Positivprozefs beruht auf der Lichtempfindlichkeit der Ferrisalze. Starkes, mit einer Arrow-root-Schicht überzogenes Papier wird mit einer Lösung von Ferrioxalat, welcher Kaliumplatinochlorid zugefügt ist, sensibilisiert und nach dem Trocknen unter dem Negativ belichtet. Das Ferrisalz geht hierdurch in das Ferrosalz über:

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2\,Fe(C_2O_4) + 2\,CO_2.$$

Ein Bild ist aber noch kaum zu bemerken. Sobald nun das Papier in eine angewärmte Kaliumoxalatlösung gebracht wird, löst sich in derselben das an den belichteten Stellen entstandene Ferrooxalat zu Kaliumferrooxalat und fällt hier Platinmohr aus:

$$6\,K_2^{\cdot\cdot}[Fe(C_2O_4)_2]'' + 3\,K_2^{\cdot\cdot}(PtCl_4)'' = 4\,K_3^{\cdot\cdot\cdot}[Fe(C_2O_4)_3]''' + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot}Cl_3''' + 6\,K^{\cdot}\,Cl' + 3\,Pt.$$

Nach der Beseitigung der noch vorhandenen Salze mittels verdünnter Salzsäure ist das Positivbild hergestellt. Dasselbe erscheint schwarz auf weifsem Grunde.

Sein Pigment besteht aus fein verteiltem Platin, welches aus dem an sich nicht lichtempfindlichen Platinsalz ausgeschieden ist. Daher ist eine Platinotypie sehr dauerhaft. Auch von künstlerischem Standpunkt ist sie den vergoldeten Silberbildern überlegen.

Bis vor einigen Jahren haftete den photographischen Bildern der Mangel an, die Farben der Objekte nicht in denjenigen Helligkeitsgraden wiederzugeben, wie sie vom Auge gesehen werden. So erschienen auf dem Positiv die blauen Stellen der Objekte zu hell (blauer Himmel, Regendunst), die gelben zu dunkel und die roten fast schwarz (untergehende Sonne). Dieser Übelstand, den man als die „Farbenblindheit“ der photographischen Bilder bezeichnet, beruht darauf, dafs die Silberhalogenverbindungen für die kurzwelligen Lichtstrahlen empfindlicher sind als für die langwelligen. Damit auf einer Bromsilbergelatineplatte von den einzelnen Farben des Spektrums gleiche Schwärzungen erzielt werden, mufs die Belichtungsdauer verschieden sein, nämlich:

für Violett,	Blau,	Grün,	Gelb,	Rot,
15,	29,	37,	330,	600 Sekunden.

Daher war die Herstellung farbenempfindlicher oder orthochromatischer Negativplatten ein grofser Fortschritt, den die Photographie machte, und zwar dadurch, dafs man die Platten vor dem Gebrauch in gewissen Farbstofflösungen badete, welche die langwelligen Lichtstrahlen absorbieren, also gleichsam zwingen, auf die Silbersalze einzuwirken. Eine befriedigende Empfindlichkeit für Gelb und Rot wird durch Eosin bezw. Cyanin erreicht. Auf orthochromatischen Negativplatten können also die Stellen, welche den roten Partien der Objekte angehören, nach dem Entwickeln und Fixieren nicht mehr völlig hell auftreten, und dementsprechend wird hier auf dem Positivbild keine völlige Schwärzung entstehen.

Die Photographie hat sich seit ihrer Begründung so aufserordentlich vervollkommnet, dafs sie der Laie bald erlernen und zu seiner Freude und seinem Nutzen gebrauchen kann. Aber auch ihre Verwendbarkeit in der Praxis hat fort und fort zugenommen und sich in den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft und Technik mehr und mehr bewährt, denn die Grenzen der Erkennbarkeit, welche dem menschlichen Auge gezogen sind, werden durch das photographische Bild weit hinausgeschoben. Viele Sterne, welche der Astronom wegen ihrer geringen Helligkeit selbst mit dem besten Fernrohr nicht mehr sehen kann, vermag die photographische Platte wahrnehmbar zu machen, wenn nur die Exponierung lange genug dauert. Ferner ist sie imstande, die kaum $^1/_{1000}$ Sekunde dauernden Phasen der Bewegung schnell bewegter Objekte (fliegender Geschosse, springender Pferde, manövrierender Truppen, fahrender Eisenbahnzüge) aufzunehmen, während das Auge einer weit längeren Zeit bedarf, um ein Objekt als Ganzes zu beobachten und daher gar nicht fähig ist, die Einzelheiten der mit gewisser Geschwindigkeit stattfindenden Bewegungen der Körper zu verfolgen. Werden daher von letztren in kurzen Zeitintervallen Momentaufnahmen und nach den hergestellten Negativen Positive angefertigt, so läfst sich mittels des Kinematographen der Verlauf der Bewegungen zu beliebiger Zeit und beliebig oft vorführen. — Eine wichtige Rolle spielt der

photographische Apparat ferner im Polizei- und Gerichtswesen (Verbrecheralbum, Feststellung der Natur des Bluts, der Haare, der Fälschungen von Urkunden und Banknoten etc).

Den photographischen Positiv-Prozessen schliefsen sich die Lichtpausverfahren an, von denen der Eisenblauprozefs hervorzuheben ist. Er läfst sich leicht in folgender Weise demonstrieren. Ein Stück starkes Zeichenpapier bestreiche man mittels eines Schwamms mit einer wäfsrigen Lösung von Ammoniumferricitrat (1:5) und belichte es nach dem Trocknen durch Sonnenlicht in einem Kopierrahmen unter einem geprefsten Farnkrautblatt oder einem Streifen Spitzen. Nach einigen Minuten ist ein schwaches Bild zu beobachten, weil das Ferrisalz bei Gegenwart der organischen Substanz des Papiers zu Ferrosalz reduziert ist. Die vom Licht getroffenen Stellen werden aber sofort intensiv blau, wenn man das Bild mit einer wäfsrigen Lösung von Kaliumferricyanid (4:25) übergiefst (S. 345). Wird endlich das nicht belichtete Ferrisalz durch verdünnte Salzsäure ausgewaschen, so ist das Bild, welches weifs auf blauem Grunde erscheint, lichtecht. Die Herstellung desselben läfst sich vereinfachen, indem man das Papier direkt mit einem Gemisch gleicher Volumen jener Lösungen von Ammoniumferricitrat und Kaliumferricyanid sensibilisiert. Solches Lichtpauspapier wird fabrikmäfsig angefertigt und sehr viel in technischen Bureaus gebraucht, wenn man von Zeichnungen, die auf durchscheinendes Papier entworfen sind, Kopien erhalten will. Letztre lassen sich nachträglich korrigieren, indem man darauf mit einer Kaliumoxalatlösung, welche das Turnbulls Blau löst, wie mit Tinte schreibt.

Die photomechanischen Druckverfahren. Die wichtigste Verwendung findet die Photographie bei den verschiedenen photomechanischen Druckverfahren. Nach denselben werden mit Hilfe des Lichts in weit kürzerer Zeit, als es der Lithograph, Xylograph oder Kupferstecher vermag, Druckplatten angefertigt, von denen in der Presse zahlreiche Abzüge, deren Pigment meistens der am Licht absolut beständige Kohlenstoff ist, erhalten werden können. Diesen Vervielfältigungsmethoden hat man nicht allein die vielen Illustrationen, wie sie die heutigen Lehrbücher und Zeitschriften darbieten, sondern auch die für mäfsige Preise käuflichen Nachbildungen künstlerischer Werke zu verdanken.

Zur Anfertigung solcher Reproduktionen geht man in der Regel von einem photographischen Negativ aus. Dasselbe mufs genügende Schärfe besitzen und wird daher meistens nach einem besonderen Verfahren, dem nassen Kollodiumverfahren, bei welchem das Silberjodid als lichtempfindliche Substanz wirkt, ausgeführt. In zweiter Linie kommt das Verhalten der mit löslichen Chromaten versetzten Gelatine am Licht zur Geltung. Während die blofse Gelatine in Wasser von gewöhnlicher Temperatur quillt und sich in Wasser von 30° bis 40° löst, verliert sie beide Eigenschaften, nimmt überhaupt kein Wasser mehr an, wohl aber fette Druckerschwärze, wenn sie Alkalichromate enthält und belichtet wird. Wahrscheinlich werden die einer Gelatinelösung zugefügten Alkalichromate nach dem Eintrocknen der Gelatine unter dem Einflufs des Lichts zu der Verbindung $Cr_2O_3 \cdot CrO_3$, welche die Gelatine gleichsam gerbt, reduziert.

Man übergiefse bei gedämpftem rotem Licht ein etwas stärkeres Papier mit einer Kaliumchromat und Pigment (z. B. Rufs) enthaltenden Gelatinelösung und lasse diese im Dunkeln trocken werden. Alsdann belichte man dieses Papier, dessen Lichtempfindlichkeit die des Silberchlorids übertrifft, unter einem Negativ einige Minuten mit Sonnenlicht, löse durch Einlegen in kaltes Wasser die vom Licht nicht veränderten Chromatsalze auf und presse das Papier fest

an ein Stück Übertragungspapier, welches mit einer Schicht einer durch Chromalaun unlöslich gemachten Gelatine versehen ist. Läfst man nun beide Papiere in Wasser von 50 ⁰ einige Minuten liegen, so geht die nicht belichtete Gelatine in Lösung. Beim Abziehen der Papiere zeigt das Übertragungspapier auf weifsem Grunde ein zartes Positivbild. Man nennt dieses Verfahren den Kohledruck oder Pigmentdruck. Es eignet sich auch zur Herstellung von Bildern auf Leinwand, Seide, Holz oder Elfenbein. Indessen arbeitet es langsam, denn jedes Bild macht eine besondere Belichtung nötig.

Schneller kopiert man in der Photolithographie. Sie ermöglicht aber nur die Vervielfältigung von Strichzeichnungen, nicht die von Halbtonbildern (z. B. der gewöhnlichen Photographien). Ein mit Chromatgelatine sensibilisiertes Papier wird nach dem Belichten unter dem Negativ in kaltem Wasser fixiert und zwischen Fliefspapier abgetrocknet. Beim Einwalzen mit fetter Druckerschwärze wird dieselbe nur an den belichteten Stellen angenommen, aber an den nicht belichteten, noch feuchten Stellen abgestofsen. Man ist daher imstande, mittels einer Presse das Bild von jenem Papier auf einen abgeschliffenen Solnhofener Stein zu übertragen und hat diesen nunmehr in einfacher Weise so vorbereitet, wie es sonst der Lithograph mit der Zeichenfeder tun mufs. Zur Anfertigung der Abzüge hat man nur nötig, den Stein mit verdünnter Salpetersäure zu ätzen, ihn mit frischer Schwärze einzuwalzen und das Bild unter der Presse auf Papier abzudrücken. Die Salpetersäure bewirkt an den mit fetter Schwärze bedeckten Stellen des Steins die Entstehung oleomargarinsauren Kalks, an welchem die für jeden Abzug besonders aufzutragende Schwärze gut haftet; dagegen bildet sich an den freien Stellen des Steins das leicht Wasser aufnehmende und daher die Schwärze abstofsende Calciumnitrat. Die photolithographischen Bilder können einem Buch immer nur auf besondern Tafeln beigegeben werden. Um auf photomechanischem Wege Clichés, die sich in den Letternsatz einschalten lassen, zu erhalten, wendet man die Methode der Zinkographie an.

In der Zinkographie, welche die Arbeit des Xylographen ersetzen soll, wird der positive Umdruck einer Strichzeichnung, wie auf dem Stein, auf einer blanken Zinkplatte hergestellt. Die frei gebliebenen Partien des Zinks werden dann mit Salpetersäure so tief geätzt, dafs die Zeichnung genügend hoch hervortritt und sich nach dem Einwalzen mit Druckerschwärze auf dem Papier abdrucken läfst. Auch von gewöhnlichen Photographien oder andern Halbtonbildern können Zinkclichés für den Buchdruck angefertigt werden, indem man das erforderliche Negativ in Gestalt einer Strichzeichnung dadurch herstellt, dafs man in der Camera ein gekreuztes Liniennetz anbringt. Diese zinkographische Methode wird Autotypie genannt.[1])

Die Photogravüre oder der Lichtkupferstich, dessen Produkte von künstlerischem Standpunkt aus die schönsten von allen photomechanischen Verfahren sind, hat die Erzeugung vertiefter Kupferdruckplatten zum Zweck, wie sie sonst vom Kupferstecher ausgeführt werden. Je nachdem Linear- oder Halbtonbilder zu reproduzieren sind, ist das Verfahren verschieden. — F

1) Die das Braunkohlenflöz darstellende Tafel S. 161 ist eine Autotypie.

ne werden die Druckplatten am besten nach der galvanischen Methode rhalten. Die mit Rufs und Graphit versehene Chromatgelatine-Folie wird ach der Belichtung unter dem photographischen Negativ im nassen Zustand uf eine versilberte Kupferplatte geprefst, auf welche man, wie im Pigmentruck, mittels warmen Wassers die Zeichnung überträgt. Letztre hat die Getalt eines schwarzen Gelatinereliefs, welches nach dem Trocknen metallisch hart st. Von dieser Hochplatte wird auf galvanoplastischem Wege die Tiefplatte ergestellt. Nötigenfalls hat man dieselbe zu retouchieren. Sie ist vor jedem Abdruck mit Farbe einzureiben, und diese läfst in der Presse das Bild auf Papier entstehen. Das galvanische Verfahren hat den langwierigen Stich von Generalstabskarten fast gänzlich verdrängt. Denn während die Herausgabe einer grofsen topographischen Landesaufnahme früher mehrere Jahrzehnte in Anspruch nahm, genügen hierzu heutzutage einige Monate. Ferner verdankt man dem Verfahren die recht befriedigende Wiedergabe kostbarer Handzeichnungen, Kupferstiche und Radierungen, welche nur auf diese Weise allgemein zugänglich gemacht werden. — Auch in Halbtönen erzeugt man Lichtkupferstiche, und zwar in den zartesten Tonabstufungen nach Gemälden, Skulpturen und beliebigen photographischen Aufnahmen. Doch ist hierzu erforderlich, dafs man zunächst von dem Original ein Diapositiv (d. h. ein photographisches Positivbild auf Glas) anfertigt. Mit Hilfe desselben wird ein negatives Chromatgelatinebild hergestellt und mittels Umdruckfarbe auf eine Kupferplatte übertragen, auf welcher zuvor feine Asphaltkörnchen angeschmolzen sind. Nach dem Ätzen mit Ferrichloridlösung, welche nur das freiliegende Kupfer angreift, und nach dem Entfernen der Gelatine zeigt sich auf der Kupferplatte das vertiefte Positiv, so dafs der Abdruck auf Papier, wie vorhin angegeben, vorgenommen werden kann.

Während die Ausführung der Photogravüren grofses Geschick voraussetzt, läfst sich nach dem zuletzt noch zu erörternden photomechanischen Verfahren, dem Lichtdruck oder der Albertotypie, viel leichter, sicherer und billiger arbeiten. Die Lichtdruckplatten bestehen aus Glas. Um sie vorzubereiten, übergiefst man eine Glasplatte mit Chromatgelatinelösung, belichtet sie nach dem Trocknen unter dem photographischen Negativ des Originals, wäscht dann das nicht zersetzte Chromat mit kaltem Wasser sorgfältig aus und läfst die Platte wieder trocken werden. Beim Bestreichen mit verdünnter Glycerinlösung nehmen die vom Licht getroffenen Stellen je nach dem Grade der Belichtung wenig oder gar keine Feuchtigkeit an, während die übrigen Stellen mehr oder weniger Wasser aufsaugen. Demnach halten die einzelnen Stellen der Platte je nach ihrem Wassergehalt beim Auftragen der fetten Schwärze diese in verschiedenem Mafse fest. Es entsteht daher beim Druck ein abgetöntes Bild. — Vom Lichtdruck wird bei Publikationen ein sehr weitgehender Gebrauch gemacht, denn er vermag in kurzer Zeit mehrere Tausend Kohlebilder zu liefern, welche den photographischen Silberdruck ersetzen. Hat das Papier, auf welchem das Lichtdruckbild entsteht, denselben Glanz und Farbenton der photographischen Positivpapiere, und benutzt man zum Druck eine braune Farbe, so sind die Bilder photographischen Kopien täuschend ähnlich. Auch der jetzt so beliebte Bilderdruck auf Postkarten ist meistens Lichtdruck.

Ein wesentlicher Vorzug des Lichtdrucks besteht endlich darin, dafs sich

die Bilder leicht farbig herstellen lassen. Naturgemäfs sind hierzu soviel Druckplatten erforderlich, als Farben auf dem Bild erscheinen sollen. Während man aber früher etwa zwanzig solcher Druckplatten nötig hatte, genügen nach dem neueren Farbenlichtdruckverfahren deren drei. Man fertigt nämlich von dem Original drei photographische Negative auf Platten an, welche für Rot, bezw. Gelb und Blau empfindlich sind und stellt nach diesen drei Lichtdruckplatten her. Erwägt man, dafs die schwarzen Stellen des ersten photographischen Negativs den roten Stellen des Originals und diesen diejenigen Stellen der ersten Lichtdruckplatte entsprechen, welche keine Farbe annehmen, so begreift man, dafs man die erste Lichtdruckplatte mit grüner Farbe, nämlich der Komplementärfarbe für Rot, also derjenigen Farbe, deren Strahlen am wenigsten auf die photographische Platte einwirkten, einzuwalzen hat. Auf die zweite Lichtdruckplatte ist somit violette und auf die dritte Platte orangerote Farbe aufzutragen. Wird nun von allen drei Platten auf das nämliche Papier nacheinander je ein Abdruck erzeugt, so ist das farbige Bild fertig, und seine Farbentöne stimmen mit denen des Originals um so mehr überein, je sorgfältiger die zum Sensibilisieren der Negativplatten und die zum Abdruck der Lichtdruckbilder benutzten Farbstoffe ausgewählt wurden.

II. Teil. Organische Chemie.

Einleitung.

Schon um die Mitte des achtzehnten Jahrhunderts, als die Chemie als selb-
ige Wissenschaft auftrat, teilte man dieselbe in mineralische, vege-
lische und animalische Chemie ein, eine Einteilung, welche nur
em Ursprung der Stoffe beruhte. Die Körper der beiden letzten Gruppen
man unter dem Namen organische Verbindungen zusammen und
sie den mineralischen oder anorganischen Verbindungen gegenüber.
rganische Chemie war die Chemie der Pflanzen- und Tierstoffe oder der
anzen, welche aus jenen durch chemische Umwandlung erhalten werden
ten. Man glaubte einen wesentlichen Unterschied zwischen den organischen
norganischen Verbindungen darin zu finden, daſs diese sich aus den Ele-
n darstellen lieſsen, jene aber nicht; ein Unterschied, welcher zuerst (1828)
die Entdeckung Wöhlers, daſs sich Harnstoff auch auſserhalb des
hen Organismus künstlich herstellen lieſs, verwischt wurde. Als bald
f noch andere, bisher nur in Pflanzen- und Tierorganismen bekannte
er aus den Elementen dargestellt wurden, muſste jene Unterscheidung
hen organischen und anorganischen Verbindungen völlig fallen. Nachdem
sich überzeugt hat, daſs auch andere Unterscheidungsmerkmale, welche
früher zwischen organischen und anorganischen Verbindungen aufzufinden
te, nicht stichhaltig sind, so definiert man jetzt die organische Chemie
ie Chemie der Kohlenstoffverbindungen, da alle aus dem Tier-
Pflanzenreich stammenden Körper stets Kohlenstoff enthalten, und be-
lt die Kohlenstoffverbindungen wegen ihrer überaus groſsen Zahl in einem
dern Kapitel, welches man hergebrachterweise organische Chemie

Die organischen Verbindungen enthalten auſser Kohlenstoff als dem wesent-
Bestandteil noch meist Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, und die bei
n gröſste Anzahl der organischen Verbindungen besteht aus diesen vier
nten. Aber auch andere Elemente, wie Chlor, Brom, Jod, Schwefel,
hor, sowie Arsen, Quecksilber und die übrigen Metalle sind in organischen
ndungen bekannt.

Elementaranalyse.

Unter der überaus grofsen Menge der organischen Verbindungen ist es nur für wenige gelungen, charakteristische Erkennungsmittel zu entdecken, wie wir sie für die anorganischen Verbindungen kennen, deren Zusammensetzung wir meistens durch wenige Versuche mit voller Sicherheit festzustellen imstande sind. Die überwiegende Anzahl der organischen Verbindungen läfst sich nur erkennen durch Ermittelung ihrer physikalischen Eigenschaften und besonders ihrer quantitativen Zusammensetzung durch die sog. Elementaranalyse. Diese hat die Aufgabe, nicht allein die Elemente, aus welchen eine Verbindung besteht, festzustellen, sondern auch die Gewichtsverhältnisse zu bestimmen, in welchen die Elemente in der Verbindung enthalten sind. Man beschränkt sich hierbei gewöhnlich auf die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs, während die andern Elemente nach den Methoden der gewöhnlichen chemischen Analyse bestimmt werden.

Die Methode, welche man zu diesem Zwecke anwendet, besteht darin, daſs man den Kohlenstoff in Kohlendioxyd, den Wasserstoff in Wasser und den Stickstoff in Ammoniak überführt. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wird die Substanz verbrannt und zwar dadurch, dafs dieselbe mit der 20—30 fachen Menge Kupferoxyd geglüht wird, wobei der Kohlenstoff und Wasserstoff sich mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxyd und Wasser verbinden. Um den Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, wird die Substanz mit festem Ätzkali erhitzt. Folgende schematische Figur mag die Hauptteile des Apparats veranschaulichen:

Das 0,7 m lange Rohr a b Fig. 291 von schwerschmelzbarem Glase ist beiderseits mit luftdichten Korken verschlossen, durch welche kurze, enge Glas-



Fig. 291.

röhren gehen. Das Rohr enthält bei c einen Asbestpfropf und dann von c bis d eine Schicht frisch geglühtes Kupferoxyd, zwischen d und e die mit Kupferoxyd gemengte, vorher genau abgewogene Substanz. Dann kommt bis f eine Schicht Kupferoxyd und darauf ein Asbestpfropf. Dieses Rohr wird in eigens dazu konstruierten Öfen entweder durch glühende Kohlen oder durch Leuchtgas zum Glühen erhitzt und zwar so, dafs man von c aus anfangend mit dem Erhitzen ganz allmählich nach dem andern Ende hin fortschreitet. Sobald die Erhitzung bei d beginnt, entsteht Wasserdampf und Kohlendioxyd, welche mit der im Rohr enthaltenen atmosphärischen Luft durch das Glasrohr bei a entweichen. Hier treten die gasförmigen Produkte zuerst in das Glasrohr g, welches Stücke von frisch geglühtem Chlorcalcium enthält, von welchem der Wasserdampf

llständig zurückgehalten wird. Das Kohlendioxyd geht dann durch den iebigschen Kugelapparat k, der mit konz. Kalilauge gefüllt ist. Das ali absorbiert das Kohlendioxyd, die Luft entweicht, nimmt aber stets etwas asserdampf von der Kalilauge mit fort, welcher durch das im Rohr i entltene Chlorcalcium wieder aufgenommen wird. Während der Verbrennung das Rohr am andern Ende b geschlossen, so dafs die Verbrennungsprodukte cht dort entweichen können. Nach Beendigung der Verbrennung leitet man rch das Rohr einen sehr langsamen Strom von atmosphärischer Luft, welche rch das mit Kalistückchen gefüllte Rohr t von Kohlendioxyd und durch das lorcalcium enthaltende Rohr r von Wasserdampf befreit ist. Hierdurch hrt man die im Rohr a b noch enthaltenen Gase in die Apparate g, k und i. e Gewichtszunahme des Rohrs g ist die bei der Verbrennung erhaltene enge Wasser, die des Kugelapparats k und des Rohrs i das Gewicht des tstandenen Kohlendioxyds.

Die Bestimmung des Stickstoffs geschieht in einem ähnlichen Apparat. ine abgewogene Menge der Substanz wird mit Ätzkalk, welcher mit Natronuge gelöscht ist, in dem Glasrohr a b erhitzt, das entstandene Ammoniak einem mit Salzsäure gefüllten Kugelapparat aufgefangen und meist dadurch stimmt, dafs man den beim Abdampfen der Flüssigkeit im Wasserbade zurückeibenden Salmiak wägt.

Handelt es sich um die Analyse einer Flüssigkeit, so füllt man mit derlben ein vorher gewogenes, kleines Glaskügelchen (von ungefähr $^1/_{10}$ ccm halt), das aus einem Glasröhrchen geblasen ist, schmilzt die Spitze zu und hält durch abermalige Wägung das Gewicht der Flüssigkeit. Das Kügelchen ringt man mit Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, in welcher es durch vorchtiges Erwärmen gesprengt wird, so dafs der Inhalt sich über das Kupferxyd ergiefst.

Aus dem gefundenen Gewichte des Wassers, des Kohlendioxyds und des almiaks wird die Menge Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff berechnet, elche in der angewendeten Menge Substanz enthalten war. Hieraus berechnet an in der Regel die prozentische Zusammensetzung. Hat man sich durch esondere Versuche überzeugt, dafs die Substanz keines der übrigen Elemente nthält, so ist der dann etwa an 100 fehlende Rest Sauerstoff.

Zur Untersuchung einer organischen Substanz auf andere Elemente wird ine kleine Menge derselben mit einem Gemisch von Salpeter und Soda geglüht, ie Schmelze dann nach dem gewöhnlichen Gang, wie ihn die analytische hemie vorschreibt, untersucht.

Wie man aus der prozentischen Zusammensetzung die Formel der beeffenden Substanz herleitet, mag durch einige Beispiele erläutert werden:

Aus 0,315 g reiner Essigsäure erhielt man beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

$$0{,}462 \text{ g Kohlendioxyd} = \frac{0{,}462 \cdot 12}{44} = 0{,}126 \text{ g Kohlenstoff},$$

$$0{,}189 \text{ g Wasser} = \frac{0{,}189 \cdot 2}{18} = 0{,}021 \text{ g Wasserstoff}.$$

lithin enthalten 100 g Essigsäure:

$$\frac{0{,}126 \cdot 100}{0{,}315} = 40{,}00 \text{ g Kohlenstoff,}$$

$$\frac{0{,}021 \cdot 100}{0{,}315} = 6{,}67 \text{ g Wasserstoff.}$$

Der Rest ist Sauerstoff, da die Essigsäure keines der andern Elemente enthält:

	40,00 %	Kohlenstoff,
	6,67 %	Wasserstoff,
	46,67	
	100,00	
also:	53,33 %	Sauerstoff.

Diese prozentische Zusammensetzung läfst sich durch die chemischen Zeichen C, H und O ausdrücken. Wir erhalten die Indices für diese Zeichen, wenn wir die obigen Gewichtsmengen durch die Verbindungsgewichte der Elemente dividieren:

$$\frac{40{,}00}{12} = 3{,}33 \qquad \frac{6{,}67}{1} = 6{,}67 \qquad \frac{53{,}33}{16} = 3{,}33.$$

Wir erhalten also als Ausdruck für die prozentische Zusammensetzung die Formel $C_{3,33}\ H_{6,67}\ O_{3,33}$, oder da sich 3,33 : 6,67 : 3,33 = 1 : 2 : 1 verhalten, CH_2O. Aber jedes Multiplum dieser Formel $C_2H_4O_2$, $C_3H_6O_3$ u. s. w. drückt ebenfalls die prozentische Zusammensetzung der Essigsäure aus. Um uns für eine dieser Formeln zu entscheiden, müssen wir die Frage zu beantworten suchen, welche Menge Essigsäure denselben chemischen Wirkungswert als Säure ausübt, wie eine bestimmte Menge einer andern bekannten Säure, z. B. der Salzsäure, — wir müssen untersuchen, welche Menge Essigsäure dem Gewichte einer Molekel Salzsäure HCl äquivalent ist. Als Mafsstab für die Äquivalenz dieser beiden Säuren wählen wir das einwertige Silber, und wir sehen diejenigen Mengen der beiden Säuren als äquivalent an, welche ein Atomgewicht = 108 Gwt. Silber gegen 1 Atg. = 1 Gwt. Wasserstoff austauschen. Um für die Essigsäure diese Menge zu ermitteln, glüht man eine abgewogene Menge des Silberacetats und berechnet aus dem Gewicht des zurückbleibenden Silbers das Molekulargewicht des Salzes d. h. diejenige Menge, welche 108 g Silber enthält. Beim Glühen von 0,501 g Silbersalz bleiben 0,324 g Ag zurück:

$$0{,}501 : 0324 = x : 108;\quad x = 167.$$

Das Silbersalz unterscheidet sich von der Säure dadurch, dafs an Stelle eines Atoms Ag ein Atom H tritt. Das Molekulargewicht der Säure wird also sein:

$$167 - 108 + 1 = 60.$$

Diesem Molekulargewicht entspricht die Formel $C_2H_4O_2$.

Die Elementaranalyse der Bernsteinsäure gibt die prozentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff —	40,68
Wasserstoff —	5,08
Sauerstoff —	54,24
	100,00

ieraus berechnet sich:

$$\text{Für Kohlenstoff } \frac{40,68}{12} = 3,39 = 2$$

$$\text{Wasserstoff } \frac{5,08}{1} = 5,08 = 3$$

$$\text{Sauerstoff } \frac{54,24}{16} = 3,39 = 2$$

lso die Formel $C_2H_3O_2$ oder ein Multiplum derselben als der Ausdruck für ie prozentische Zusammensetzung. Aus dem Natriumsalz, welches 28,4 % a enthält, leiten wir das Molekulargewicht 59 ab, welches der Formel $_2H_3O_2$ entspricht. Aber die Bernsteinsäure bildet noch ein zweites, ein aures Natriumsalz mit 16,43 % Na, woraus sich für die Säure das Molekular- ewicht 118 ergibt. Das erste Salz wird durch die Formel $C_2H_2NaO_2$, das weite durch $C_4H_5NaO_4$ ausgedrückt. Verdoppeln wir die erste Formel, so aben wir $C_4H_4Na_2O_4$, und wir sehen, daſs die Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ ist, nd daſs zwei Atome durch ein einwertiges Metall vertretbarer Wasserstoff vorhanden sind, die Bernsteinsäure ist also eine zweibasische Säure. Die Formeln für die beiden Natriumsalze sind demnach $C_4H_5NaO_4$ und $C_4H_4Na_2O_4$.

Die Elementaranalyse des **Anilins** hat ergeben, daſs dasselbe besteht aus: 77,419 % Kohlenstoff, 7,527 % Wasserstoff und 15,054 % Stickstoff. Durch Division dieser Zahlen durch die Verbindungsgewichte der betreffenden Elemente erhalten wir:

$$\frac{77,419}{12} = 6,451, \quad \frac{7,527}{1} = 7,527, \quad \frac{15,054}{14} = 1,075.$$

Diese Quotienten verhalten sich aber wie 6:7:1, weshalb wir die prozentische Zusammensetzung des Anilins durch die Formel C_6H_7N ausdrücken können. Ob diese Formel als Molekularformel anzusehen ist, entscheiden wir durch Vergleichung des Anilins mit einer bekannten, chemisch ähnlichen Verbindung und zwar mit dem Ammoniak NH_3. Bekanntlich verbindet sich NH_3 mit HCl zu Salmiak und zwar im Verhältnis von 17:36,4 Gewichtsteilen. Auch Anilin verbindet sich direkt mit Salzsäure zu einem dem Salmiak ähnlichen Körper. Wir werden also als Molekulargewicht des Anilins diejenige Menge zu betrachten haben, welche sich mit 36,4 Gwt. HCl verbindet. Zur Ermittelung dieser Zahl bestimmen wir die Menge Chlor, welche in einer abgewogenen Menge der Verbindung von Salzsäure mit Anilin enthalten ist. Diese Verbindung löst man in Wasser, fällt mit Silbernitrat das Chlor und berechnet aus der erhaltenen Menge Chlorsilber die äquivalente Menge Salzsäure. Es lieferten 0,259 g der salzsauren Verbindung 0,287 g Chlorsilber, welchen 0,073 g HCl entsprechen. Also 0,259 g enthalten 0,073 g HCl, oder mit 0,073 g HCl sind 0,186 g Anilin verbunden. Hieraus berechnet sich, daſs mit 36,4 g HCl 93 g Anilin verbunden sind, mithin sind 93 g Anilin und 17 g NH_3 gleichwertig. Die obige Formel C_6H_7N ergibt als das Molekulargewicht gleichfalls 93, es ist diese Formel also als die Molekularformel des Anilins zu betrachten.

Dampfdichte.

Das Studium der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindunge hat manche interessante Beziehung kennen gelehrt, welche zwischen diese Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung einer Verbindung existier Namentlich ist hierher die Beziehung zwischen dem Volumgewicht der gas- od dampfförmigen Verbindungen, der **Dampfdichte**, und deren Molekula gewicht zu zählen. Dividiert man das Molekulargewicht a der gasförmig Grundstoffe oder Verbindungen durch das Volumgewicht s derselben, so ergeb sich für einige bekanntere Körper folgende Werte:

Name	Zeichen	Atg. Molkg.	G.	a/s	G. des H=1
Wasserstoff	H	1	0,069	14,45	1
Stickstoff	N	14	0,972	14,45	14
Sauerstoff	O	16	1,105	14,45	16
Chlor	Cl	35,4	2,45	14,45	35,4
Salzsäure	HCl	36,4	1,262	28,90	18,2
Ammoniak	NH_3	17	0,589	28,90	8,2
Kohlendioxyd	CO_2	44	1,529	28,90	22
Kohlenoxyd	CO	28	0,969	28,90	14
Schwefelwasserstoff	$H_2 S$	34	1,177	28,90	17
Grubengas	CH_4	16	0,550	28,90	8
Ölbildendes Gas	$C_2 H_4$	28	0,967	28,90	14
Schwefeldioxyd	SO_2	64	2,211	28,90	32
Phosphorwasserstoff	PH_3	34	1,175	28,90	17
Stickstoffoxydul	$N_2 O$	44	1,524	28,90	22
Stickstofföxyd	NO	30	1,038	28,90	15
Schwefeldampf	S	32	2,210	14,45	32
Joddampf	J	126,5	8,79	14,45	126,5
Essigsäure	$C_2 H_4 O_2$	60	2,076	28,90	30
Alkohol	$C_2 H_6 O$	46	1,591	28,90	23
Essigäther	$C_4 H_8 O_2$	88	3,044	28,90	44
Blausäure	HCN	27	0,935	28,90	13,5
Wasserdampf	H_2O	18	0,622	28,90	9
Zinnchlorid	$SnCl_4$	260	9,19	28,90	130
Eisenchlorid	Fe_2Cl_6	324,4	11,25	28,90	162,2

Was wir hier an einigen Beispielen sehen, bestätigt sich durchweg: der Qu tient a/s ist bei den gasförmigen Grundstoffen = 14,45, bei Verbindungen 28, also das Doppelte. Den Quotienten a/s nennt man das **spezifische Volum** der gasförmigen Körper. Dieselbe Beziehung findet aber auch statt bei e in höheren Temperaturen gasförmigen Verbindungen, die Bestimmung d Dampfdichte solcher Verbindungen ist deshalb für die Chemie von groß Interesse. Wir verstehen bekanntlich unter dem Volumgewicht eines gasf migen Körpers die Zahl, welche uns angibt, wie vielmal das betreffende G schwerer ist als ein gleiches Volumen Luft bei derselben Temperatur u unter demselben Drucke. Zur Bestimmung des Volumgewichts der Däm

gewöhnlich eine Methode angewendet, welche von Dumas herrührt und besteht, daſs man das Gewicht des Dampfes ermittelt, welcher bei einer ımten Temperatur unter normalem Druck einen gegebenen Raum erfüllt, lieses Gewicht mit dem Gewicht der atmosphärischen Luft vergleicht, e bei derselben Temperatur und demselben Druck denselben Raum ein- t. Dazu wird ein Glaskolben von circa 400 bis 500 ccm Inhalt mit ı Halse, der in eine feine Spitze ausgezogen ist, genau gewogen, dann erwärmt, die Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit getaucht, worauf Abkühlen 5 bis 10 ccm der Flüssigkeit eindringen. Der Kolben mit 'lüssigkeit wird so weit in ein Quecksilber- oder Paraffinbad getaucht, nur die äuſserste Spitze heraussieht, und dann 30 bis 40° über den ɔunkt der Flüssigkeit erhitzt. Die entstehenden Dämpfe treiben alle Luft em Kolben und erfüllen denselben. Sobald keine Dämpfe mehr aus der Öffnung entweichen, schmilzt man die Spitze mit dem Lötrohr zu, be- t die Temperatur des Bades durch ein eingetauchtes Thermometer und len eben stattfindenden Luftdruck an einem Barometer ab. Der Kolben aus dem Bade genommen und nach dem Erkalten gewogen. Der Inhalt :olbens wird dadurch bestimmt, daſs man die Spitze unter Quecksilber :ht und das den Kolben erfüllende Quecksilber in einem nach ccm ein- ten Cylinder miſst.

[st der Inhalt des Kolbens V, das Gewicht des mit Luft gefüllten Kolbens s mit Dampf gefüllten P′, die Temperatur des Bades t, so ist, wenn die ıngen bei normalem Luftdruck geschehen sind und P^0 das Gewicht des Kolbens ist, das Gewicht der in ihm enthaltenen Luft

$$P'' = V \cdot 0{,}00129,$$
$$P^0 = P - V \cdot 0{,}00129,$$

ewicht des Dampfes aber (bei t^0):

$$p = P' - P^0.$$

^{0} würde also das Gewicht des den Kolben erfüllenden Dampfes sein

$$P''' = p \cdot (1 + 0{,}00366\ t)$$

ıieraus ergibt sich (wenn man von einigen andern das Endresultat nicht tlich ändernden Korrektionen absieht) das Volumgewicht des Dampfes:

$$S = \frac{P'''}{P''}$$

Nach einer von A. W. Hofmann angegebenen, sehr instruktiven Methode ımt man die Dampfdichte, indem man das Volumen ermittelt, welches estimmtes Gewicht einer Verbindung in Dampfform einnimmt, wenn dieselbe in die Torricellische Leere bringt. Der in Fig. 292 ab- lete Apparat besteht aus einem oben geschlossenen, kalibrierten Glasrohr twa 1 m Länge und 15 bis 20 mm Durchmesser, welches mit Queck- gefüllt ist und mit dem untern Ende in Quecksilber taucht. Die ıtersuchende Verbindung wird mit Hilfe eines kleinen Glasgefäſses G, es etwa 0,020 bis 0,100 g Wasser faſst, in die Barometerleere gebracht. ingeschliffene Glasstöpsel springt beim Eintritt des Gefäſses in den leeren

Raum sogleich heraus. Um das Barometerrohr auf eine bestimmte Temperatur zu erwärmen, ist dasselbe mit einem Glasrohr AB umgeben, welches unten bei K durch einen Kork auf demselben befestigt ist. Der Dampf von siedendem Wasser oder einer andern Flüssigkeit strömt durch die Öffnung O in den Zwischenraum zwischen Barometerrohr und Hülle und bei C wieder aus. Der Barometerstand, sowie der Druck, unter welchem der Dampf sich befindet, wird mit hinreichender Genauigkeit mit einem gewöhnlichen Meterstab gemessen. Das Volumen des Dampfes wird dann auf 0° und einen Druck von 760 mm reduziert und mit dem Gewichte eines gleich grofsen Volumens Luft verglichen.



Fig. 292.

Beispiel: Die durch die Elementaranalyse ermittelte prozentische Zusammensetzung des Benzols ergibt: 92,3 % C und 7,7 %. H. Diese läfst sich durch die Formel CH ausdrücken. Zur Bestimmung der Molekularformel wurde die Dampfdichte des Benzols mit dem Hofmannschen Apparat gemessen. 0,084 g Benzol gaben bei 100° 100,6 ccm Dampf. Der Barometerstand war 756 mm und die Höhe der Quecksilbersäule 508 mm. Der Dampf befand sich also unter 756—508=248 mm Druck. Die 100,6 ccm sind auf 0° und 760 mm Druck zu reduzieren. Ist der Ausdehnungskoëffizient des Benzoldampfes = 0,0037, so erhalten wir aus der Gleichung: $(1+0{,}0037 . 100) : 100 = 100{,}6 : x$, dafs 100,6 ccm bei 100° auf 0° reduziert zu 73,4 ccm werden. Nach dem Mariotteschen Gesetz werden aus 73,43 ccm unter 248 mm Druck 23,95 ccm unter 760 mm Druck, so dafs also 0,084 g Benzol bei 0° und 760 mm Druck 23,95 ccm Dampf bilden. Daraus folgt, dafs 1000 ccm Benzoldampf 3,50 g wiegen, also 2,70 mal schwerer als 1000 ccm Luft bei derselben Temperatur und unter demselben Druck sind. Hiernach würde das Molekulargewicht $a = 2{,}70 . 28{,}9 = 78{,}03$ sein. Die Formel CH ist also mit 6 zu multiplizieren, wir erhalten somit C_6H_6 als Molekularformel des Benzols.

Das Gesetz der spezifischen Volumina zeigt, dafs die Verbindungsgewichte aller gas- und dampfförmigen Verbindungen denselben Raum einnehmen. Man nennt diejenige Gewichtsmenge einer Verbindung, welche im gasförmigen Zustande den Raum zweier Verbindungsgewichte Wasserstoff einnimmt, das Molekulargewicht oder das Gewicht einer Molekel der Verbindung. Wir drücken die Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen durch Formeln aus, welche uns das Molekulargewicht derselben angeben (Molekularformeln). Das Molekulargewicht solcher Verbindungen, welche im dampfförmigen Zustande nicht bekannt sind, können wir nur dadurch bestimmen, dafs wir dieselben mit andern, ähnlichen Körpern, deren Dampfdichte zu ermitteln ist, vergleichen.

Als Mafsstab für die Atomgewichte der Elemente haben wir den Wasser-

›ff als Einheit gewählt, setzt man auch bei dem Volumgewicht der gasförmigen
ðrper das Gewicht der Volumeneinheit Wasserstoff = 1 und berechnet hiernach
e Volumgewichte aller übrigen Gase, so erhält man für die oben genannten
ðrper die in der letzten Kolumne obiger Tabelle enthaltenen Zahlen. Aus
sen geht hervor, daſs bei den gasförmigen Elementen das Volumgew. gleich
m Atomgewichte ist, bei den Verbindungen dagegen die Hälfte des Molekular-
wichts beträgt, eine Regel, die schon in dem oben Gesagten enthalten, aber
dieser Form besser geeignet ist für die Berechnung des Volumgewichts gas-
rmiger Körper. Da das absolute Gewicht eines Liters Wasserstoff = 0,0894 g
, so läſst sich das absolute Gewicht eines Liters der verschiedenen gasförmigen
erbindungen leicht durch Multiplikation mit dem halben Molekulargewicht finden.

Vergleicht man das Volumen der gasförmigen Verbindungen mit dem Vol.
r Bestandteile, aus welchen dieselben hervorgehen, oder in welche wir dieselben
rlegen können, so findet man eine höchst einfache Beziehung zwischen beiden.
ringt man zu gasförmiger Salzsäure, welche über Quecksilber aufgefangen ist,
n Stückchen Natrium, so verbindet sich dieses mit dem Chlor, während sich
s Vol. des Gases um die Hälfte vermindert. Den Rückstand erkennen wir
s Wasserstoff. Ein Gemisch aus 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor gibt
im Durchschlagen eines elektrischen Funkens Salzsäure ohne Veränderung
s Volumens. Die Salzsäure besteht also aus 1 Vol. H und 1 Vol. Cl, welche
ch zu 2 Vol. verbinden. Diesen Vorgang können wir durch gleiche Quadrate
rstellen, in welche wir die Zeichen der Elemente setzen:

[H] + [Cl] = [H ¦ Cl]

Bekanntlich erhält man durch Elektrolyse des Wassers die Bestandteile
sselben und zwar 2 Vol. H und 1 Vol. O. Durch Mischung von 2 Vol. H
nd 1 Vol. O erhält man Knallgas, welches geradeauf Wasser bildet. Das G.
er Gasmischung, welche wir Knallgas nennen, ist aber:

2 Vol. H	wiegen	2 . 0,0692 = 0,1384
1 Vol. O	wiegt	1,106
3 Vol.	wiegen	1,2444,

lso 1 Vol. 0,4147. Das durch Versuche gefundene G. des Wasserdampfes ist
ber 0,622, es verhält sich 0,4147 : 0,622 = 2 : 3, folglich sind aus 3 Vol. Knall-
as 2 Vol. Wasserdampf geworden, wie es folgendes Schema veranschaulicht:

[H] / [H] } + [O] = [H_2 ¦ O]

Läſst man ferner durch Ammoniak, welches über Quecksilber aufgefangen
ist, längere Zeit elektrische Funken schlagen, so zersetzt man das Ammoniak
und erhält unter Verdoppelung des ursprünglichen Volumens ein Gemenge aus
Stickstoff und Wasserstoff, welches aus 1 Vol. N und 3 Vol. H besteht. Es
geben also 1 Vol. N und 3 Vol. H nicht 4, sondern 2 Vol. Ammoniak:

$$\left.\begin{array}{c}\boxed{H}\\ \boxed{H}\\ \boxed{H}\end{array}\right\} + \boxed{N} = \boxed{N \mid H_3}$$

Wir sehen also aus diesen Beispielen, dafs

1 Vol. + 1 Vol. sich zu 2 Vol. verbinden,
1 „ + 2 „ „ „ 2 „ „
1 „ + 3 „ „ „ 2 „ „

Fügen wir noch den freilich selteneren Fall hinzu, dafs

1 Vol. + 4 Vol. sich zu 2 Vol. verbinden,

so kennen wir die wichtigsten und am häufigsten bei chemischen Verbindungen vorkommenden Volumenverhältnisse. Sehen wir von diesem vierten Fall ab, so haben wir in den drei ersten Verbindungsverhältnissen die Repräsentanten, die Vorbilder für die bei weitem meisten Verbindungen, und wir können allgemein sagen, dafs, wenn gasförmige Körper sich miteinander verbinden,

> *sich entweder 1 Vol. mit 1 Vol., oder 1 Vol. mit 2 Vol., oder endlich 1 Vol. mit 3 Vol. verbinden, dafs aber die Verbindung stets 2 Vol. einnimmt.*

Die einfachen und allbekannten Verbindungen Salzsäure HCl, Wasser H_2O und Ammoniak NH_3 sind als die Vorbilder, die *Typen* aller übrigen Verbindungen zu betrachten, und wir erhalten aus denselben durch Vertretung der Bestandteile durch äquivalente Mengen anderer Elemente oder zusammengesetzter Radikale die verschiedensten chemischen Verbindungen. In Bezug auf diese Vertretung durch zusammengesetzte Radikale ist zu bemerken, dafs von ihnen dasselbe wie von den Elementen gilt: wir kennen ein-, zwei und dreiwertige Radikale. So ist im Alkohol C_2H_6O ein einwertiges Radikal Äthyl C_2H_5, in der Bernsteinsäure $C_4H_6O_4$ ein zweiwertiges $C_4H_4O_2$ und im Chloroform $CHCl_3$ ein dreiwertiges Radikal CH enthalten. Durch die chemischen Formeln drücken wir nicht allein die chemische Zusammensetzung, sondern auch das Gewicht der Molekel aus. Wir schreiben $CuSO_4$, C_2H_4, C_6H_6, $C_2H_4O_2$, $C_2H_2O_4$. Solche Formeln nennt man *empirische Molekularformeln.*

Es gibt aber zahlreiche Verbindungen des Kohlenstoffs, welche bei derselben molekularen Zusammensetzung sehr verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen. So z. B. entspricht die Molekularformel $C_3H_6O_2$ drei verschiedenen Körpern, der Propionsäure, dem Ameisensäure-Äthyläther und dem Essigsäure-Methyläther. Die Körper, welche bei gleicher Zusammensetzung verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften besitzen, nennt man **isomere** Körper (*ἴσος* gleich, *μέρος* Teil). Im weiteren Sinne nennt man auch solche Körper isomer, welche eine gleiche prozentische Zusammensetzung zeigen, wie z. B. Essigsäure $C_2H_4O_2$, Milchsäure $C_3H_6O_3$ und Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$.

Die Isomerie der Verbindungen läfst sich nur erklären, wenn man annimmt,

die Atome in verschiedener Weise in der Molekel gruppiert sind. Dafür ht auch, dafs isomere Körper verschiedene Reaktionen zeigen und ganz hiedene Zersetzungsprodukte liefern. Um diese verschiedene Gruppierung .tome in der Molekel durch die Formel zum Ausdruck zu bringen, bedient sich der sog. **Struktur-** oder **Konstitutionsformeln.** Wir gelangen zu lben, wenn wir die Wertigkeit der Elemente durch Striche andeuten, . B.

```
                     |
H–     –O–     –N–     –C–  oder
                |      |
H–     O=      N≡     C≣
```

Da der Kohlenstoff 4wertig ist, so ist seine einfachste Verbindung CH_4, lcher die 4 H eines nach dem andern entweder durch andre einwertige nte oder durch einwertige Atomgruppen, Radikale ersetzt werden können. len letzteren gehört als am häufigsten vorkommend das Hydroxyl =—O—H. Die vier Verbindungseinheiten des Kohlenstoffs können auch igt werden durch 2 zweiwertige oder durch 1 dreiwertiges und 1 ein- ges Atom.

```
   H          H          Cl          H
   |          |          |           |
 H–C–H      H–C–Cl     H–C–Cl      H–C–O–H
   |          |          |           |
   H          H          Cl          H
 Methan   Methylchlorid  Chloroform  Methylalkohol

                            H
                            |
 O=C=O       H–C≡N       O–C–O–H     N≡C–OH
Kohlendioxyd. Cyanwasserstoff. Ameisensäure. Cyansäure.
```

Im Methan CH_4 kann 1 H durch die einwertige Gruppe Methyl CH_3 t werden, wir erhalten dann das Äthan $CH_3—CH_3$. Wird die Ersetzung 1 H durch CH_3 fortgesetzt, so erhalten wir eine Reihe von Kohlenwasser- n, in welcher sich jedes folgende Glied von dem vorherigen durch CH_2 scheidet:

```
  H           H H            H H H
  |           | |            | | |
H–C–H       H–C–C–H        H–C–C–C–H  u. s. w. oder
  |           | |            | | |
  H           H H            H H H
 CH4        CH3—CH3       CH3—CH2—CH3  u. s. w.
Methan.      Äthan.          Propan.
```

Die zu einer solchen Reihe gehörenden chemischen Verbindungen werden **loge** genannt. Aufser der obigen Kohlenwasserstoffreihe kennen wir viele loge Reihen, z. B. die der Alkohole und zugehörigen Fettsäuren:

Alkohole.		Säuren.	
geist	$C\ H_4\ O$.	Ameisensäure	$C\ H_2\ O_2$.
nol	$C_2\ H_6\ O$.	Essigsäure	$C_2\ H_4\ O_2$.
ylalkohol	$C_3\ H_8\ O$.	Propionsäure	$C_3\ H_6\ O_2$.
alkohol	$C_4\ H_{10}O$.	Buttersäure	$C_4\ H_8\ O_2$.
alkohol	$C_5\ H_{12}O$.	Valeriansäure	$C_5\ H_{10}O_2$.

Alkohole.		Säuren.	
Capronylalkohol	$C_6H_{14}O$.	Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$.
Önanthylalkohol	$C_7H_{16}O$.	Önanthsäure	$C_7H_{14}O_2$.
Caprylalkohol	$C_8H_{18}O$.	Caprylsäure	$C_8H_{16}O_2$.
—	—	Pelargonsäure	$C_9H_{18}O_2$.
Decylalkohol	$C_{10}H_{22}O$.	Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$.
—	—	Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$.
Dodecylalkohol	$C_{12}H_{26}O$.	Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$.
—	—	Tridecylsäure	$C_{13}H_{26}O_2$.
Tetradecylalkohol	$C_{14}H_{30}O$.	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$.
—	—	Pentadecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$.
Cetylalkohol (Äthal)	$C_{16}H_{34}O$.	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$.
—	—	Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$.
Octodecylalkohol	$C_{18}H_{38}O$.	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$.
—	—	—	—
—	—	Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$.
—	—	Medullinsäure	$C_{21}H_{42}O_2$.
—	—	Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$.
—	—	—	—
—	—	Lignocerinsäure	$C_{24}H_{48}O_2$.
—	—	Hyaenasäure	$C_{25}H_{50}O_2$.
—	—	—	—
Cerylalkohol	$C_{27}H_{56}O$.	Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$.
—	—	—	—
—	—	—	—
Melissylalkohol	$C_{30}H_{62}O$.	Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$.

Alle einer homologen Reihe angehörenden Verbindungen sind um so ähnlicher, je näher sie in der Reihe zusammenstehen, alle zeigen aber dieselben chemischen Reaktionen, so dafs man für dieselben ganz allgemeine Formeln aufstellen kann, so z. B. für obige Reihen:

$$\text{Alkohole } C_nH_{2n+2}O, \qquad \text{Säuren } C_nH_{2n}O_2,$$

worin wir für n jede ganze Zahl setzen können. Wie sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Glieder einer solchen Reihe mit der Zusammensetzung in ganz regelmäfsiger Weise ändern, das zeigt sich am besten bei der Beobachtung der Siedepunkte der Verbindungen. Für jedes CH_2, welches eine solche Verbindung mehr enthält, erhöht sich in obigen Reihen der Siedepunkt um sehr nahe 19° C. Die Ameisensäure siedet bei 100°, die Essigsäure bei 119°, die Propionsäure bei 138°, die Buttersäure bei 157° u. s. w., so dafs sich der Siedepunkt der übrigen Verbindungen aus dem Siedepunkt einer derselben berechnen läfst.

Wenn man in dem Methan CH_4 ein H durch das einwertige CH_3 ersetzt und diese Ersetzung weiter fortführt, so erhalten wir folgende Reihe:

1.	2.	3.	4.	5.
CH_4	CH_3-CH_3	$CH_3-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ u. s. w.
Methan.	Äthan.	Propan.	Butan.	Pentan.

Es ist aber klar, dafs die Vertretung des H in dem 2. Gliede nur auf ne Weise geschehen kann, so dafs die Verbindung $CH_3—CH_2—CH_3$ ent- ht, dafs aber in dieser Verbindung die Vertretung des H durch CH_3 in em der Endkohlenwasserstoffe CH_3 oder in dem mittleren CH_2 erfolgen kann. durch erhält man dann die Verbindungen:

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 \quad \text{oder} \quad H-C(CH_3)(CH_3)-CH_3$$

o 2 isomere Verbindungen. Von obigen Kohlenwasserstoffen leiten sich dre Verbindungen ab durch Substitution der Wasserstoffatome durch andre emente oder Radikale. Wird z. B. in dem 4. Gliede obiger Reihe, dem tyl C_4H_{10} 1 H durch OH ersetzt, so kann dieses in 4facher Weise ge- hehen, und es sind deshalb 4 Isomere, 4 Butylalkohole bekannt, wie aus lgendem Schema ersichtlich:

1.	2.	3.	4.
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	$CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$	$(CH_3)_2CH-CH_2-OH$	$(CH_3)_2C(OH)-CH_3$

Von den Verbindungen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen mit herem Molekulargewichte ableiten, sind zahlreiche Isomere möglich.

Es ist hier noch eine merkwürdige physikalische Eigenschaft der Elemente erwähnen. Durch die Versuche von Dulong und Petit über die spezi- che Wärme der Körper stellte sich heraus, dafs das Atomgewicht einer grofsen nzahl von Elementen mit deren spez. Wärme in Beziehung stehe, dafs das rodukt aus beiden eine konstante Zahl oder mit andern Worten, dafs die ez. Wärme dem Atomgewichte der Elemente umgekehrt proportional sei. ersuche von Regnault über denselben Gegenstand haben dieses sog. Du- ngsche Gesetz bestätigt. In folgender Tabelle sind die betreffenden Zahlen sammengestellt:

	Atg.	Sp.W.	Prod.		Atg.	Sp.W.	Prod.
Li	7	0,941	6,6	Zn	65,0	0,094	6,2
Na	23	0,293	6,7	As	75	0,081	6,1
Mg	24	0,245	5,9	Br	79,8	0,084	6,7
Al	27	0,214	5,8	Ag	107,7	0,056	6,0
P	31	0,189	5,9	Cd	111,7	0,054	6,1
S	32	0,178	5,7	Sn	117,4	0,054	6,3
K	39	0,196	6,2	Sb	120	0,052	6,3
Ca	40	0,170	6,8	J	126,5	0,054	6,8
Mn	55	0,122	6,7	Pt	194,3	0,032	6,4
Fe	56	0,114	6,4	Au	196,7	0,032	6,4
Ni	58,6	0,108	6,4	Hg	200	0,032	6,6
Co	58,6	0,107	6,2	Pb	206,4	0,031	6,5
Cu	63,2	0,093	5,9	U	239	0,027	6,4

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs das Dulongsche Gesetz wenigstens annähernd richtig ist. Die geringen Abweichungen, welche sich in diesen Produkten zeigen, rühren daher, dafs weder das Atomgewicht noch die spez. Wärme mit voller Schärfe bestimmt werden kann, beide Zahlen sind stets nur Näherungswerte. Mit voller Sicherheit geht aber aus diesen Zahlen hervor, dafs die für einige Elemente früher gebräuchlichen Atomgewichte zu verdoppeln seien, um dem Dulongschen Gesetz zu genügen. So nahm man früher das Atomgewicht des S = 16, des Fe = 28, des Pb = 103,2 an, die angedeutete Beziehung verlangt aber für S = 32, Fe = 56, Pb = 206,4, Zahlen, welche auch aus chemischen Gründen angenommen werden müssen, so dafs das Dulongsche Gesetz als eine nicht unerhebliche Stütze für die jetzt gebräuchlichen Atomgewichte zu betrachten ist. Die Versuche von Regnault haben ergeben, dafs die spez. Wärme des Kohlenstoffs in seinen allotropen Modifikationen wesentlich verschieden ist.

In älteren Lehrbüchern der Chemie findet sich eine von der hier gebrauchten abweichende Schreibweise der chemischen Formeln. Diese älteren Formeln drücken ausschliefslich das Gewichtsverhältnis aus, in welchem sich die Grundstoffe mit einander vereinigen, und da sich z. B. 1 Gwt. Wasserstoff mit 8 Gwt. Sauerstoff zu Wasser verbinden, so schrieb man die Formel des Wassers HO in welcher das Vbg. des H = 1, das des O = 8 ist. Da sich ferner 8 Gewt. Sauerstoff mit 103,5 Gwt. Blei verbinden, so nahm man als Vbg. des Pb = 103 an und schrieb die Formel des Bleioxyds PbO. Die Formel der Schwefelsäure war SO_3, worin S = 16. Da ferner durch Zusammenbringen von Bleioxyd PbO mit wasserfreier Schwefelsäure SO_3 eine Verbindung, schwefelsaures Bleioxyd, entsteht, so schrieb man dessen Formel $PbOSO_3$, indem man annahm, dafs diese Verbindung auch die durch die Formel angedeuteten Bestandteile enthalte. In ähnlicher Weise schrieb man $CuOSO_3$, $KOSO_3$, $AgONO_5$ u. s. w. und die für diese Verbindungen gebräuchlichen Namen schwefelsaures Kupferoxyd, salpetersaures Silberoxyd u. s. w. sind der Ausdruck der Ansicht von der Zusammensetzung dieser Körper. Dafs aber diese Verbindungen und bei-

spielsweise das schwefelsaure Bleioxyd nicht aus Schwefelsäure und Bleioxyd besteht, weil es daraus entsteht, geht wohl aus dem Umstande hervor, dafs derselbe Körper auch auf andre Weise, aus andren bekannten Verbindungen entstehen kann. Bringt man nämlich Bleisuperoxyd PbO_2 mit Schwefeldioxyd SO_2 zusammen, so entsteht die schwefelsaures Bleioxyd genannte Verbindung. Wollten wir dieser Entstehungsweise durch die chemische Formel Rechnung tragen, so müfsten wir PbO_2SO_2 schreiben; ferner, wenn man Schwefelblei PbS mit roter, rauchender Salpetersäure erwärmt, so gibt diese einen Teil ihres Sauerstoffs an das Schwefelblei ab, und es entsteht derselbe Körper, dessen Entstehung wir am besten durch die Formel $PbSO_4$ ausdrücken würden.

Wenn man eine Auflösung von Kupfervitriol durch den galvanischen Strom zersetzt, so tritt bekanntlich am negativen Pol Kupfer, am positiven Schwefelsäure und Sauerstoff auf. Diese elektrolytische Zersetzung läfst sich offenbar besser durch die Formel $CuSO_4$ als durch die früher gebräuchliche Formel $CuOSO_3$ veranschaulichen.

Diese und ähnliche Gründe haben zunächst dazu geführt, die Formeln in einfacherer Weise zu schreiben und z. B. bei den sauerstoffhaltigen Salzen den Sauerstoff nicht getrennt, sondern vereinigt in die Formel aufzunehmen. Andre Betrachtungen und namentlich die weiter oben kennen gelernten Beziehungen zwischen Verbindungsgewicht und Dampfdichte der Körper waren die Veranlassung, dafs man das Verbindungsgewicht gewisser Grundstoffe verdoppelte, um durch die chemischen Symbole nicht nur die Gewichts-, sondern auch die Volumenverhältnisse auszudrücken.

Die nach der einen Schreibweise geschriebenen Formeln lassen sich leicht in die andre übersetzen; so schreibt man einige der bekannten Verbindungen:

für $H = 1$, $O = 8$, $S = 16$, $Cl = 35{,}5$, $Cu = 31{,}7$, $K = 39$, $C = 6$, $Ag = 108$:
$KOSO_3$; $CuOSO_3$; $CuCl$; $AgONO_5$; $C_4H_4O_4$; ClO_5; HO.
für $H = 1$, $O = 16$, $S = 32$, $Cl = 35{,}5$, $Cu = 63{,}3$, $K = 39$, $C = 12$, $Ag = 108$.
K_2SO_4; $CuSO_4$; $CuCl_2$; $AgNO_3$; $C_2H_4O_2$; Cl_2O_5; H_2O.

I. Verbindungen einwertiger Radikale.

Hierher gehören die Kohlenwasserstoffe Methan CH_4, Äthan C_2H_6, Propan C_3H_8 oder allgemein die der homologen Reihe CnH_{2n+2} (vergl. S. 431) und die aus denselben durch Substitution des Wasserstoffs abzuleitenden Verbindungen: die zugehörigen

Alkohole entstehen, indem man 1 Atom H durch Hydroxyl HO ersetzt: z. B. CH_4 gibt CH_3OH, C_2H_6 gibt C_2H_5OH,

Äther, indem man 1 At. H des Alkohols durch das Alkoholradikal ersetzt: CH_3OH gibt CH_3OCH_3, C_2H_5OH gibt $C_2H_5OC_2H_5$,

Säuren, indem man 2 At. H im Alkohol durch 1 At. O ersetzt: CH_3OH gibt $CHOOH$, C_2H_5OH gibt C_2H_3OOH.

Methan, Methylwasserstoff, Sumpfgas CH_3H, vergl. S. 164.

Monochlormethan, Methylchlorid CH_3Cl entsteht neben HCl durch Vermischen von feuchtem Chlor mit Methan im zerstreuten Tageslicht. Dasselbe ist ein Gas von süfslichem Geruch, welches bei — 22° sich zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Methylbromid und Methyljodid sind ähnliche Verbindungen.

Chloroform Trichlormethan $CHCl_3$ wird dargestellt durch Destillation von 1 Tl. Alkohol mit 30 Tl. Wasser und 8 Tl. (28 prozentigem) Chlorkalk. Am reinsten erhält man es durch Zersetzen von Chloralhydrat durch Ätzkali. Das Chloroform ist eine ölartige Flüssigkeit, hat einen angenehmen, süfslichen Geruch und Geschmack. G. = 1,5. Es löst sich sehr wenig in Wasser, in Alkohol und Äther in reichlicher Menge. Es siedet bei 61°. Durch Einatmen seiner Dämpfe wird man bewufst- und empfindungslos, weshalb Chloroform bei schmerzhaften chirurgischen Operationen angewendet wird.

Ähnlich dem Chloroform sind Bromoform $CHBr_3$ und Jodoform CHJ_3.

Tetrachlormethan, Vierfachchlorkohlenstoff CCl_4 entsteht durch Einleiten von Chlor in siedendes Chloroform. Angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 76° siedet und bei — 30° erstarrt.

Äthan, Äthylwasserstoff, Dimethyl $CH_3 — CH_3$ entsteht durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Wasser. Dasselbe ist ein farb- und geruchloses Gas.

Äthylchlorid, Chloräthyl C_2H_5Cl. Dasselbe ist eine durchdringend riechende Flüssigkeit, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol löst. Ihr G. ist 0,92 und ihr Siedepunkt + 12,5°. Ihr Dampf brennt mit grünlicher Flamme. Das Chloräthyl wird dargestellt durch Destillation von 2 Tl. Kochsalz mit 1 Tl. Schwefelsäure und 1 Tl. Alkohol; das Destillat wird in einer stark gekühlten Vorlage aufgefangen.

Äthyljodid, Jodäthyl C_2H_5J stellt man dar, indem man zu einer Auflösung von Jod in absolutem Alkohol trocknen Phosphor in kleinen Stücken setzt, bis Entfärbung eingetreten ist. Dann fügt man von neuem Jod und Phosphor zu. Dadurch entsteht zuerst PJ_3, welcher sich dann mit dem Alkohol in Jodäthyl und phosphorige Säure umsetzt:

$$3\,C_2H_6O + PJ_3 = 3\,C_2H_5J + H_3PO_3.$$

Die Flüssigkeit wird mit Wasser geschüttelt, welches die phosphorige Säure aufnimmt, und dann durch Destillation über Chlorcalcium gereinigt. Das Jodäthyl ist eine farblose Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch. Sie besitzt das G. 1,94, siedet bei 72°, ist in Wasser unlöslich, aber mischbar mit Alkohol. Das Jodäthyl wird namentlich zur Darstellung der Äthylamine, d. h. äthylhaltiger organischer Basen benutzt.

Alkohole mit einwertigem Radikal.

Alkohole sind neutralreagierende Verbindungen, welche durch ihre Einwirkung auf Säuren zusammengesetzte Äther oder Ester bilden, wobei der Wasserstoff des Hydroxyls durch das Radikal der Säure ersetzt wird:

$$C_2H_5OH + C_2H_3O \cdot OH = C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_3O_5 + H_2O.$$

Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln gehen die Alkohole in die zugehörigen Säuren über:

$$C_2H_6O + 2\,O = C_2H_3OOH + H_2O \text{ und}$$

die hierher gehörigen Alkohole bilden eine gliederreiche homologe Reihe, vergl. S. 431. In denselben werden gewisse Atomkomplexe angenommen, welche man Alkoholradikale oder Alküle nennt: CH_3 Methyl, C_2H_5 Äthyl, C_3H_7 Propyl u. s. w.

Methylalkohol, Holzgeist $CH_4O = CH_3OH$ findet sich in der wäfsrigen Flüssigkeit der trocknen Destillation des Holzes. Um den Holzgeist zu gewinnen, wird die Flüssigkeit mit Kalk neutralisiert und ungefähr $^1/_{10}$ abdestilliert. Dieses Destillat, welches als roher Holzgeist in den Handel kommt, wird mit Chlorcalcium im Wasserbade eingedampft, wobei alle Verunreinigungen entweichen, und der Methylalkohol mit Chlorcalcium verbunden zurückbleibt. Der Rückstand wird mit Wasser destilliert, und der so gewonnene wasserhaltige Alkohol über gebranntem Kalk rektifiziert.

Der Methylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom G. 0,814, welche einen angenehmen Geruch besitzt. Er siedet bei 66°, brennt mit nicht leuchtender Flamme und ist mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar. Fette und flüchtige Öle, sowie viele Harze sind in Holzgeist löslich. In seinen chemischen Eigenschaften ist der Methylalkohol dem Äthylalkohol ähnlich. Mit Chlorcalcium bildet er eine Verbindung $CaCl_2 + 4\,CH_4O$, welche sich selbst bei 100° nicht zersetzt. Kalium und Natrium lösen sich unter Wasserstoffentwicklung und bilden krystallisierbare Verbindungen: Kalium- und Natriummethylat CH_3OK und CH_3ONa. Durch Sauerstoff wird er bei Gegenwart von Platinschwarz zu Ameisensäure oxydiert, ebenso wirkt Braunstein und Schwefelsäure.

Methyläther $(CH_3)_2O$. Beim Zusammenbringen von Holzgeist mit konz. Schwefelsäure entsteht zuerst Methylschwefelsäure CH_3HSO_4, dann beim Erwärmen Methyläther. Derselbe ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gasförmiger Körper, der in einer Kältemischung sich zu einer Flüssigkeit verdichten läfst. Das Gas hat das G. 1,617 und wird von Wasser (37 Vol.), von Alkohol, Äther und Schwefelsäure stark absorbiert.

Äthylalkokol, Weingeist C_2H_5OH, schlechtweg Alkohol genannt, entsteht aus zuckerhaltigen Substanzen durch Gärung. Man versteht hierunter das Zerfallen des Zuckers unter dem Einflufs tierischer oder pflanzlicher Organismen in Verbindungen von einfacherer Zusammensetzung. Die Stoffe, unter deren Einflufs die Gärung eintritt, nennt man Gärungserreger oder Fermente. Das wichtigste und bekannteste Ferment ist die Hefe (Bierhefe, Bärme, Gest), unter deren Einflufs der Zucker vorzugsweise in Alkohol und Kohlendioxyd zerfällt, und welche besonders bei der Bier- und Weingärung gewonnen werden kann. Die Hefe erscheint unter dem Mikroskope als aus kleinen, kugeligen Zellen bestehend, welche entweder einzeln oder aneinandergereiht sind. Sie scheidet sich bei der Gärung, wenn diese bei niedriger Temperatur langsam verläuft, auf dem Boden der Gärungsgefäfse als Unterhefe, wenn dieselbe bei

etwas höherer Temperatur rascher verläuft, als Oberhefe an der Oberfläche der Flüssigkeit aus. Die Gärung geht am besten vor sich unter den für die Entwicklung der Hefenpilze günstigen Bedingungen. Hierzu gehört eine verdünnte Zuckerlösung (höchstens 1 Zucker auf 4 Wasser), eine nicht zu hohe oder zu niedrige Temperatur (zwischen + 5 und 25° C.) und die Gegenwart solcher Substanzen, welche alle Pflanzen zu ihrem Wachstum und Gedeihen bedürfen: phosphorsaure Alkalien, alkalische Erden und stickstoffhaltige Verbindungen. Fehlen diese letzteren, so geht die Gärung nur sehr langsam vor sich, es entwickeln sich neue Hefepilze nur auf Kosten der mineralischen Bestandteile abgestorbener Hefe, wie dieses z. B. in einer reinen Zuckerlösung der Fall ist. Setzt man dagegen zu einer reinen Zuckerlösung kleine Mengen phosphorsaurer und Ammoniaksalze, so geht die Gärung sehr energisch vor sich, und es findet eine starke Vermehrung der zugesetzten Hefe statt. Alle diejenigen Umstände und Stoffe, welche das Gedeihen der Pflanzen überhaupt verhindern, wirken auch der Gärung entgegen: Siedehitze, Kochsalz, Sublimat, arsenige Säure, Mineralsäuren, Blausäure, Alkalien, Metallsalze u. s. w., diese lassen die Gärung gar nicht beginnen oder unterdrücken die begonnene Gärung.

Bisweilen, wie bei der Gärung des Traubensaftes, wird nicht besondere Hefe zugesetzt; diese Selbstgärung des Weins geht aber vor sich durch Hefepilze, welche aus der Luft stammen, an welchen dieselbe namentlich in den betreffenden Räumen reich ist. Schliefst man die Möglichkeit des Zutritts solcher aus der Luft stammenden Hefepilze aus, so tritt eine Gärung nicht ein. Meistens setzt man aber zu den zuckerhaltigen Flüssigkeiten, welche in Gärung übergehen sollen, besonders Hefe zu. Phosphorsaure Salze und stickstoffhaltige Verbindungen finden sich in den Flüssigkeiten Traubensaft, Malzextrakt u. s. w. in hinreichender Menge.

Da die hauptsächlichsten Produkte der Zersetzung des Zuckers durch Gärung Alkohol und Kohlendioxyd sind, so kann man den chemischen Vorgang wenigstens annähernd durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Zucker.}}{C_6H_{12}O_6} = 2\,\underset{\text{Alkohol.}}{C_2H_6O} + 2\,CO_2.$$

Es entstehen aber aufserdem noch kleine Menge anderer Verbindungen, z. B. Glycerin, Bernsteinsäure, und ein Teil des Zuckers wird zur Bildung der Cellulose verwendet, aus welcher die Wandung der Hefenzellen besteht. Durch Gärung zuckerhaltiger Substanzen werden vorzugsweise drei alkoholische Flüssigkeiten gewonnen: Wein, Bier und Branntwein.

Wein gewinnt man durch Gärung des ausgeprefsten Safts der Weintrauben, Johannisbeeren, Äpfel und anderer Obstsorten, wobei aber nicht aller Zucker in Alkohol übergeführt wird; das Kohlendioxyd entweicht vollständig. Die völlig reifen Weintrauben werden ausgeprefst (gekeltert), und der erhaltene Saft (Most) in offenen Kufen oder Fässern bei einer Temperatur von 10° C. der Gärung überlassen. Nach 2 bis 3 Wochen ist dieselbe beendet, und der Wein wird in gut verspundete Fässer gefüllt und einer Nachgärung unterworfen. Hierbei bilden sich eigentümliche Verbindungen, die den Geschmack und Geruch, die Blume oder das Bouquet des Weins bedingen und zu den zusammen-

gesetzten Äthern gehören. Da sich hierbei auch der Alkoholgehalt des Weins langsam vermehrt, so scheidet sich am Boden der Fässer der dadurch schwerer löslich werdende Weinstein in krystallinischen Krusten ab. Der Wein enthält Zucker, Alkohol, Salze, besonders Weinstein, ätherartige Verbindungen, welche den Geruch bedingen, und einen gelben oder roten Farbstoff. Der rote Wein wird dadurch erhalten, daſs man bei der Gärung einen Teil der von roten Trauben erhaltenen Schalen (Trester) zusetzt; der rote Farbstoff und auch etwas Gerbsäure werden gelöst, woher der herbe Geschmack dieser Weine rührt. Der mehr süſse oder saure Geschmack der Weine ist durch einen gröſseren oder geringeren Gehalt an Zucker und Weinstein bedingt. Der Alkoholgehalt der Weine ist sehr verschieden, die leichteren enthalten 5 Volumprozente Alkohol, Rheinwein enthält 9, Burgunder 10, Bordeaux 10—12, Ungarwein 9—11, Xeres 17 und Madeira 17—23 % Alkohol. Da die Stärke des Weins von dessen Alkoholgehalt und dieser vom Zuckergehalt der Trauben abhängt, so setzt man oft in nassen, kalten Jahren, wenn die Trauben zuckerarm bleiben, zu dem ausgekelterten Saft Zucker, um dadurch den Alkoholgehalt zu vermehren (Gallisieren der Weine). Moussierende Weine werden vor vollendeter Gärung mit einem Zusatz von Zucker in Flaschen gefüllt, gut verkorkt und der Nachgärung überlassen. Hierbei wird das sich erzeugende Kohlendioxyd von dem Wein absorbiert und bewirkt bei Öffnen der Flasche das Aufschäumen.

Bier ist ein aus gekeimter Gerste oder Weizen (Malz) bereitetes Getränk. Das Rohmaterial ist die in den Getreidearten enthaltene Stärke, welche durch gewisse Operationen teils in Stärkegummi (Dextrin), teils in Zucker übergeführt wird. Nur letzterer wird durch Gärung in Alkohol verwandelt, aber diese Gärung wird nicht vollendet, sondern ein Teil des Zuckers liefert durch eine sehr langsame Nachgärung das zur Haltbarkeit des Biers nötige Kohlendioxyd. Um die Gerste in Malz zu verwandeln, wird dieselbe in Wasser eingeweicht, auf Haufen geschüttet und dadurch eine Keimung bewirkt, bei welcher das Stärkemehl in Gummi und Zucker verwandelt wird. Durch Trocknen an der Luft oder auf Darren wird die Keimung unterbrochen und das Malz haltbar gemacht. Dasselbe wird dann grob gemahlen (geschrotet) und durch warmes Wasser extrahiert. Die zuckerhaltige Flüssigkeit (Maische) wird zunächst für sich (Würze), dann mit Hopfen gekocht, die gehopfte Würze auf groſsen, flachen Behältern (Kühlschiffen) rasch gekühlt und in Fässern bei niedriger Temperatur unter Zusatz von Hefe in Gärung versetzt. Je nach der Temperatur tritt Unter- oder Obergärung ein. Nach vollendeter Gärung wird das Bier auf Fässer gefüllt und macht bei offenem Spunde eine langsame Nachgärung durch, wobei das entweichende Kohlendioxyd das Bier vor Luftzutritt und dem dadurch bewirkten Sauerwerden schützt. Das Bier enthält, auſser 3 bis 10 % Alkohol, Zucker, Stärkegummi, Hopfenbitter, Salze, kleine Mengen Pflanzeneiweiſs und Kohlendioxyd. Die bei der Bierbrauerei gewonnene Hefe wird teils in der Bäckerei zum Auftreiben des Brotteigs, teils zur Einleitung einer neuen Gärung verwendet.

Branntwein nennt man ein durch Destillation gegorener Flüssigkeiten bereitetes Getränk. Man benutzt hierzu Wein, Bier und besonders versetzt man zu diesem Zwecke zuckerhaltige Flüssigkeiten in Gärung, welche man aus

Malz und Getreide oder Kartoffeln hergestellt hat. Je nachdem verschiedene Substanzen zu seiner Darstellung verwendet wurden, führt die alkoholische Flüssigkeit verschiedene Namen: Kornbranntwein, Kartoffelbranntwein, Rum, Franzbranntwein, Arak u. s. w. Die gewöhnlichen Branntweine werden jetzt durch Vermischen von Wasser mit starkem Alkohol unter Hinzufügen von Farbstoff und einigen den Geschmack bedingenden Substanzen hergestellt. Zur Erlangung des hierzu nötigen Alkohols wird geschrotetes Getreide oder gekochte und zerquetschte Kartoffeln mit Malzmehl und Wasser von 70° längere Zeit gut durchgearbeitet. Dadurch verwandelt sich das in den Materialien enthaltene Stärkemehl in Zucker. Diese Flüssigkeit (Maische) wird abgekühlt und mit Bierhefe versetzt, und dadurch eine Gärung eingeleitet. Nach 3—4 Tagen ist die Gärung beendet, und die alkoholhaltige Flüssigkeit wird in geeigneten Destillationsgefäfsen durch Wasserdampf destilliert. Hierbei geht vorzugsweise der flüchtigere Alkohol über, der Destillationsrückstand, die Schlempe, wird als Viehfutter verwendet.

Neben dem Äthylalkohol bildet sich bei der Gärung ein ihm homologer Stoff, der Amylalkohol, welcher weniger flüchtig ist, gegen das Ende der Destillation mit übergeht und dem Alkohol einen widerwärtigen Geruch und Geschmack gibt. Man entfernt diesen Stoff, Fuselöl genannt, aus dem Alkohol, indem man denselben durch Kohle filtriert.

Um sich eine Vorstellung von den bei der Branntweinfabrikation vorkommenden Prozessen zu machen, stellt man sich durch Kochen von Stärke mit Wasser einen steifen Kleisterbrei dar und rührt in denselben, wenn er auf 70° abgekühlt ist, eine kleine Menge zerstofsenes Gerstenmalz. Nach kurzer Zeit, während welcher man die Temperatur auf 70° zu halten sucht, wird der anfangs steife Brei ganz flüssig und schmeckt süfslich, es ist die Stärke in Zucker übergeführt. Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, wird dieselbe in einen geräumigen Glaskolben gegeben und mit Bierhefe versetzt. Man schliefst den Kolben mit einem doppelt durchbohrten Kork, durch dessen eine Durchbohrung ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr führt, durch welches später Wasserdampf eingeleitet werden kann. Durch die andre Durchbohrung führt ein kurzes, rechtwinklig gebogenes Rohr, welches mit einem Gasentwicklungsrohr verbunden wird, um die entweichende Kohlensäure in Zylindern über Wasser auffangen zu können. Die Gärung beginnt sehr bald, die Flüssigkeit schäumt auf, die Hefe vermehrt sich, und das entweichende Kohlendioxyd kann als Mafs für die Menge des gebildeten Alkohols dienen. Hat nach 2 Tagen die Gärung ihr Ende erreicht, so wird durch das eine lange Glasrohr Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. Diese gerät sehr bald ins Kochen, und die sich daraus entwickelnden Dämpfe werden durch 2 oder 3 leere Glasgefäfse geführt, welche durch die umgebende Luft einigermafsen abgekühlt werden. Die aus diesen Gefäfsen entweichenden Dämpfe werden durch einen Liebigschen Kühler völlig kondensiert. Die sich im ersten Gefäfs ansammelnde Flüssigkeit ist sehr dünner Alkohol, während das zweite Gefäfs schon stärkeren Alkohol enthält und die aus dem Kühler ablaufende Flüssigkeit der stärkste Alkohol ist, wie man sich leicht durch ein Alkoholometer überzeugen kann. Auch im grofsen wendet man dieses Prinzip der teilweisen Kondensation zur Erzielung eines starken Alkohols an.

Der durch Destillation erhaltene Alkohol ist niemals wasserfrei, und selbst durch wiederholte Destillation läfst sich nur ein ungefähr 95 prozentiger Alkohol erhalten. Um wasserfreien Alkohol, sog. absoluten Alkohol zu erhalten, setzt man dem wasserhaltigen Alkohol frisch gebrannten Kalk oder Chlorcalcium zu und destilliert nach einiger Zeit den Alkohol ab.

Der Gehalt der alkoholischen Flüssigkeiten an absolutem Alkohol ist sehr

verschieden, so enthält: Bier 2—5, Wein 5—12, Madeira 17—23, Branntwein 40—45, Rum 50—60, Weingeist (Brennspiritus) 60—70, Sprit (Spiritus vini) 85—92, käuflicher Alkohol absolutus 98—99 % Alkohol.

Der **Äthylalkohol** ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Sein G. ist bei 15 ° C. 0,794, er siedet bei 78,5 °, selbst bei — 110 ° wird er nicht fest. Er brennt mit leuchtender Flamme. Mit Wasser und Äther läfst er sich in jedem Verhältnis mischen, auch entzieht er manchen krystallisierten Salzen das Krystallwasser und zieht sogar Wasser aus der Luft an. Beim Vermischen mit Wasser tritt unter beträchtlicher Erwärmung eine Kontraktion ein: ein Gemisch von 52,3 Vol. Alkohol mit 47,7 Vol. Wasser (in einem Barometerrohr zu zeigen) gibt nicht 100, sondern nur 96,3 Vol. Flüssigkeit. Den Alkoholgehalt der im Handel unter verschiedenen Namen vorkommenden Mischungen von Alkohol und Wasser bestimmt man durch Alkoholometer. Es sind dies nach Art der Aräometer eingerichtete Apparate, welche eine durch Versuche festgesetzte Skala besitzen, auf welcher entweder die Volumenprozente (sog. Grade) nach Tralles oder die Gewichtsprozente nach Richter angegeben sind. Da sich das Volumen dieser alkoholischen Flüssigkeiten mit der Temperatur sehr ändert, so mufs die Messung entweder bei einer bestimmten Temperatur (15 ° C.) geschehen oder eine entsprechende Korrektion vorgenommen werden, welche mit Hilfe besonderer Tabellen ausgeführt wird.

Der Alkohol löst viele Körper, welche in Wasser unlöslich sind: Jod, Brom, etwas Schwefel, Fette, Harze, einige Salze, Farbstoffe; auch werden viele Gase von Alkohol reichlicher als von Wasser absorbiert. In verdünntem Zustande und kleiner Menge genossen, wirkt der Alkohol anregend, er ist der wirksamste Bestandteil des Weins, des Biers und der verschiedenen Liqueure; in gröfserer Menge und besonders im konzentrierten Zustande wirkt er giftig und kann selbst den Tod herbeiführen. Die Anwendung des Alkohols ist eine sehr mannigfache: Auflösungen von Harzen dienen als Firnis oder als Lacke, die wohlriechenden Wässer, Eau de Cologne u. s. w. sind Auflösungen ätherischer Öle in Alkohol, in der Pharmazie benutzt man ihn zur Bereitung der Tinkturen, d. h. Auszüge wirksamer Arzneistoffe aus Pflanzen, in der Färberei dient Alkohol zur Auflösung vieler Farbstoffe; bedeutende Mengen Alkohol werden in den sog. geistigen Getränken genossen, endlich dient er zur Darstellung einer grofsen Anzahl chemischer Verbindungen.

Der Alkohol wird unter dem Einflufs gewisser Körper (Fermente, Platinmohr) durch Sauerstoff in Aldehyd und Essigsäure verwandelt (vergl. Essigsäure). Durch oxydierende Agentien, Kaliumdichromat oder Braunstein und Schwefelsäure wird der Alkohol in Aldehyd und andre Verbindungen übergeführt. Chlor wirkt energisch auf Alkohol ein, es entstehen Oxydations- und Substitutionsprodukte. Einigen Salzen gegenüber verhält sich der Alkohol wie Wasser, er verbindet sich mit denselben und vertritt das Krystallwasser; so erhält man aus einer Auflösung von Chlorcalcium in erwärmten Alkohol Krystalle, welche die Zusammensetzung $CaCl_2 + 4\, C_2H_6O$ besitzen. Wirft man Kalium in absoluten Alkohol, so tritt Wasserstoffentwicklung ein, und das Kalium löst

sich. Aus der Auflösung scheiden sich farblose Krystalle von Kaliumäthylat C_2H_5OK aus.

Äthylschwefelsäure $C_2H_5HSO_4$, wird auch Ätherschwefelsäure oder Weinschwefelsäure genannt. Säuren gegenüber verhält sich der Alkohol häufig wie eine Base. Es können in der Schwefelsäure 1 oder 2 Atome Wasserstoff durch das Radikal Äthyl ersetzt werden. Eine Verbindung, in welcher nur 1 Atom H durch C_2H_5 ersetzt ist, ist die obengenannte, welche dargestellt wird durch Vermischen gleicher Volumen Schwefelsäure und Alkohol und längeres Stehenlassen dieser Mischung an einem warmen Orte. Sie ist als eine einbasische Säure zu betrachten und bildet mit Kalk, Baryt oder Bleioxyd neutralisiert in Wasser leicht lösliche, krystallisierbare Salze.

Äthyläther, Äther, Schwefeläther, $C_4H_{10}O{=}(C_2H_5)_2O$. Der Alkohol verwandelt sich unter dem Einfluſs verschiedener Stoffe in Äther. Dieses geschieht vorzugsweise beim Erwärmen des Alkohols mit mäſsig verdünnter Schwefelsäure. Am besten stellt man Äther dar, indem man in einem ge-

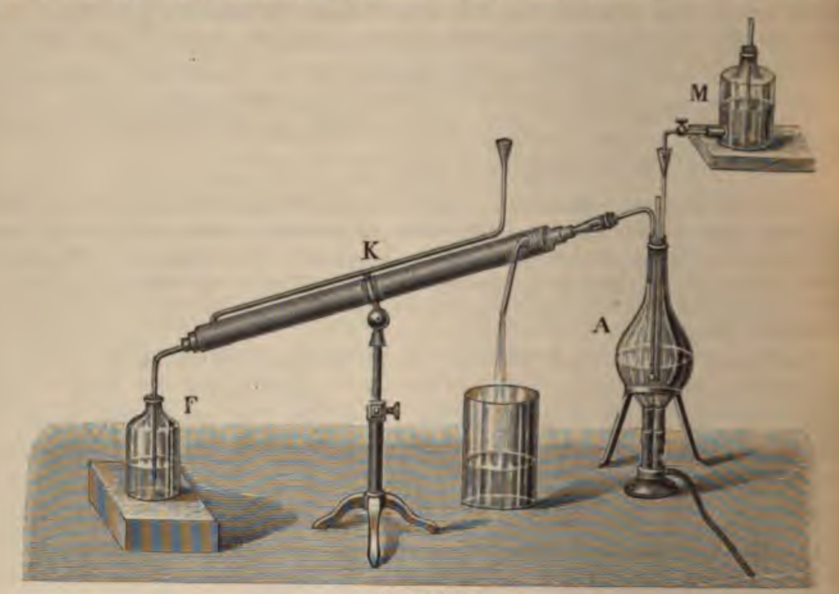


Fig. 293.

räumigen Glaskolben A Fig. 293 ein Gemisch aus 100 Tl. Schwefelsäure, 20 Tl. Wasser und 50 Tl. absolutem Alkohol erhitzt. Der Kolben ist mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen; durch die eine Durchbohrung geht ein Thermometer, dessen Kugel in die Flüssigkeit taucht, durch die andre ein Trichterrohr, welches bis auf den Boden reicht, und durch die dritte ein knieförmig gebogenes Glasrohr zur Ableitung der Ätherdämpfe. Dieses letzte Rohr ist mit dem Liebigschen Kühler K verbunden. Ist die Temperatur der Flüssigkeit auf 140° gestiegen, so läſst man durch das Trichterrohr aus der Mariottschen Flasche M beständig Alkohol in kleiner Menge zuflieſsen. Die

Temperatur darf nicht unter 140° sinken und über 145° steigen. Durch langsameres oder rascheres Zufließen von Alkohol läßt sich die Temperatur in obigen Grenzen halten. Es destilliert hierbei fortwährend Äther und Wasser über, welche beiden Flüssigkeiten sich getrennt in der Flasche F übereinander lagern.

Die Bildung des Äthers aus Alkohol ist einer der interessantesten chemischen Prozesse und für die Entwicklung der Chemie von großer Wichtigkeit geworden. Man stellte sich früher diesen Prozeß so vor, daß man annahm, die Schwefelsäure entziehe als hygroskopische Substanz dem Alkohol die Elemente des Wassers, um sich selbst damit zu verbinden:

$$2C_2H_6O + H_2SO_4 = (H_2O + H_2SO_4) + C_4H_{10}O.$$

Als man später beobachtete, daß zugleich mit dem Äther Wasser und zwar in äquivalenter Menge überdestillierte, konnte man die Wirkung der Schwefelsäure in dieser Weise nicht erklären, da eine Verbindung doch nicht unter Verhältnissen entsteht, unter welchen sie nicht bestehen kann. Man nahm deshalb an, daß die Schwefelsäure nur durch ihre Gegenwart als sog. Kontaktsubstanz wirke: ein Wort statt einer Erklärung. Nach sehr vielfältigen und umfassenden Untersuchungen über diesen Gegenstand ist man jetzt zu folgender Erklärung des Ätherbildungsprozesses gelangt: Beim Zusammentreffen von Alkohol und Schwefelsäure, namentlich in der Wärme, entsteht Äthylschwefelsäure und Wasser:

$$H_2SO_4 + C_2H_6O = C_2H_5HSO_4 + H_2O.$$

Kommt aber Äthylschwefelsäure bei 140° mit Alkohol in Berührung, so zersetzt sie sich mit diesem in Äther und Schwefelsäure:

$$C_2H_5HSO_4 + C_2H_6O = (C_2H_5)_2O + H_2SO_4.$$

Die frei gewordene Schwefelsäure wirkt wieder in obiger Weise auf Alkohol und der Prozeß geht kontinuierlich weiter. Der so erhaltene Äther wird durch einen Heber von dem Wasser abgenommen und, da derselbe Alkohol enthält, mit reinem Wasser geschüttelt, welches den Alkohol aufnimmt. Dann wird er mit frischgebranntem Kalk in Berührung gebracht, welcher das im Äther gelöste Wasser zurückhält, und nochmals destilliert.

Der Äther ist eine klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem Geruch und brennendem Geschmack, welche selbst bei —80° nicht erstarrt. Er besitzt das G. 0,74, brennt mit leuchtender Flamme und ist in Wasser nur wenig löslich, 9 Tl. Wasser nehmen 1 Tl. Äther und 36 Tl. Äther 1 Tl. Wasser auf. Mit Alkohol läßt er sich in jedem Verhältnis mischen. Ein Gemisch von 1 Tl. Äther und 3 Tl. Weingeist ist unter dem Namen Hoffmannstropfen bekannt. Bei 35° siedet der Äther, verdunstet deshalb auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und zwar unter beträchtlicher Abkühlung. Das G. des Ätherdampfes ist 2,565.

Der Äther löst Schwefel ($^1/_{100}$), Phosphor ($^2/_{100}$), ferner in größerer Menge Jod, Brom, einige Chlorverbindungen, Fette, Öle, Harze und andre Stoffe. Wird Ätherdampf in größerer Menge eingeatmet, so bewirkt er Trunkenheit und Empfindungslosigkeit. Man wendete ihn deshalb früher, wie jetzt das Chloroform, bei chirurgischen Operationen an. Äther oxydiert sich leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, deshalb wird er nach einiger Zeit sauer, indem sich Essigsäure und andre Säuren bilden. Chlor wirkt stark auf denselben ein; leitet man Chlor durch Äther, so tritt eine Feuererscheinung ein.

Merkaptan, Äthylthioalkohol C_2H_5SH. Wenn man eine konzentrierte Kalilösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und mit einer Auflösung von

Kaliumäthylsulfat destilliert, so geht Merkaptan als farblose Flüssigkeit über, welche das G. 0,83, einen knoblauchartigen Geruch besitzt, bei 36° siedet und in sehr niedriger Temperatur erstarrt. Man kann dasselbe als Alkohol betrachten, in welchem der Sauerstoff durch den ihm gleichwertigen Schwefel ersetzt ist. Die Verbindung bildet mit Quecksilberoxyd silberglänzende, in Alkohol lösliche Krystallschuppen.

Die bei der Destillation des Alkohols zuletzt übergehende Flüssigkeit, welche unter dem Namen Fuselöl bekannt ist, ist ein Gemenge von Wasser, Äthylalkohol und andern Alkoholen mit höherem Molekulargewicht und Siedepunkt. Unter diesen findet sich der Propylalkohol C_3H_8O, der Butylalkohol $C_4H_{10}O$ und vorzugsweise der

Amylalkohol $C_5H_{12}O$. Zur Darstellung desselben schüttelt man größere Mengen Fuselöl mit Kochsalzlösung, in welcher sich Äthylalkohol und Wasser, aber nicht der Amylalkohol löst. Die oben schwimmende Flüssigkeit wird abgenommen und aus einer tubulierten Retorte, in welche ein Thermometer taucht, destilliert. Das bei 130 bis 135° Übergehende wird für sich aufgefangen und einer abermaligen Destillation unterworfen, wobei man die bei 132° übergehende Flüssigkeit besonders auffängt, sie ist reiner Amylalkohol. Derselbe ist eine wasserhelle Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch und dem G. 0,825. Er siedet bei 132° und erstarrt bei —23° krystallinisch. Auf Papier bringt er bald wieder verschwindende Fettflecke hervor. In Wasser ist er schwer, in Alkohol leicht löslich. Eine sehr verdünnte Auflösung in Wasser oder Alkohol besitzt den widrigen Geruch des Fuselöls. Der Amylalkohol oxydiert sich beim Erhitzen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Valeriansäure.

$$C_5H_{12}O + 2O = C_5H_{10}O_2 + H_2O.$$

Der Amylalkohol dient zur Darstellung angenehm riechender Fruchtäther, er bildet analoge Verbindungen wie der Äthylalkohol. Durch Vermischen mit konz. Schwefelsäure bildet sich unter beträchtlicher Erwärmung Amyläther-Schwefelsäure $C_5H_{11}HSO_4$, welche mit Calcium, Barium und Blei lösliche Salze bildet. Durch Erhitzen eines Gemisches von Schwefelsäure und Amylalkohol entsteht neben Amylen C_5H_{10} Amyläther $C_{10}H_{22}O$, eine bei 180° siedende Flüssigkeit von ätherartigem Geruch.

Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$. Dieser Alkohol, auch Äthal genannt, ist ein fester Körper, der bei 43° schmilzt und bei höherer Temperatur unzersetzt destilliert, in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Alkohol löst. Man stellt denselben dar aus Walrat (Spermaceti), einem Fett, welches sich aus dem in den Stirnhöhlen gewisser Delphinus-Arten enthaltenen Öl ausscheidet. Das Walrat dient zur Herstellung von Kerzen und ist Palmitinsäure-Cetyläther. Walrat wird mit einer Auflösung von Ätzkali in Alkohol erwärmt, bis sich alles klar gelöst hat. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich Cetylalkohol aus.

Die beiden letzten Glieder dieser homologen Alkoholreihe, der Cerotyl- und Melissyl-Alkohol $C_{27}H_{56}O$ und $C_{30}H_{62}O$, sind in Verbindung mit fetten Säuren in einigen Wachsarten enthalten, der letztgenannte Alkohol bildet einen Bestandteil des Bienenwachses.

Einbasische Säuren.

Ersetzt man in den obigen Alkoholen 2 H durch O, so entstehen die zugehörigen einbasischen Säuren:

CH_3OH gibt $CHOOH$
C_2H_5OH gibt C_2H_3OOH.

Die Säuren können betrachtet werden als Verbindungen eines Säureradikals wie C_2H_3O mit Hydroxyl oder als Verbindungen einer Karboxyl HCO_2 genannten Gruppe mit H oder einem Alkoholradikal: HCO_2CH_3. Die hierher gehörenden Säuren, Fettsäuren genannt, sind in der homologen Reihe S. 431 zusammengestellt.

Ameisensäure $CH_2O_2 = HCOOH$ kommt in den Ameisen, Haaren der Prozessionsraupen, Brennesseln und Kiefernadeln vor, aus welchen man sie durch Destillation mit Wasser gewinnen kann. Sie bildet sich häufig als Oxydationsprodukt vieler Stoffe — Stärke, Zucker, Eiweifs — mit Braunstein oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Früher stellte man Ameisensäure durch Destillation von Waldameisen mit Wasser dar. Am leichtsten erhält man dieselbe, wenn man in etwa 1 *l* Glycerin 1 kg krystallisierte Oxalsäure in Portionen von 250 g einträgt und bis zum Aufhören der Gasentwicklung am Rückflufskühler auf 100° erwärmt. Die Oxalsäure zerfällt in Ameisensäure und Kohlendioxyd, das Glycerin bleibt unverändert: $C_2H_2O_4 = CHO_2 + CO_2$. Die Flüssigkeit wird dann destilliert, das Destillat mit Bleioxyd neutralisiert, zur Trockene verdampft, und das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die Ameisensäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom G. 1,23, welche unter 0° zu glänzenden Blättchen erstarrt und bei 100° siedet. Sie besitzt einen stechend sauren Geruch und Geschmack und erzeugt Blasen auf der Haut (Ameisenspiritus). Durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser. Durch oxydierende Substanzen wird sie in Kohlendioxyd und Wasser verwandelt. Silbernitrat wird durch dieselbe zu Metall reduziert. Quecksilberoxyd löst sich in Ameisensäure; beim Kochen der Lösung scheidet sich Quecksilber aus unter Entweichen von Kohlendioxyd. Das Anhydrid ist nicht bekannt.

Die Salze der Ameisensäure, Formate, erhält man durch Auflösen der Metalloxyde in der Säure oder durch doppelte Zersetzung.

Ammoniumformat HCO_2NH_4 ist krystallisierbar, die Krystalle zerfallen beim Erhitzen in Blausäure und Wasser: $CNH_5O_2 = CNH + 2H_2O$. Kocht man dagegen Blausäure mit Kali, so verwandelt sich dieselbe unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Ameisensäure und Ammoniak.

Essigsäure $C_2H_4O_2 = CH_3CO_2H$. Die Essigsäure findet sich in einigen Pflanzensäften und tierischen Flüssigkeiten. Sie bildet sich durch Oxydation des Alkohols und bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper. Zur fabrikmäfsigen Darstellung der verdünnten Essigsäure, des Essigs, wird entweder die Oxydation des Alkohols oder die trockne Destillation des Holzes angewendet. Man unterscheidet nach dem verschiedenen Material, aus welchem

der Essig dargestellt wird, Wein-, Bier-, Spiritus-, und Holzessig. Früher stellte man nur die beiden ersten Essigarten dar. Es werden grofse Fässer mit offenem Spunde mit Wein oder mit ungehopftem Bier gefüllt; unter Zutritt der Luft bildet sich aus dem Alkohol Essigsäure:

$$C_2H_6O + O_2 = C_2H_4O_2 + H_2O.$$

Da die Umwandlung des Alkohols in Essig rascher vor sich geht, wenn die Flüssigkeit Essig enthält, so bringt man in die Fässer zuerst heifsen Essig und setzt dann nach und nach innerhalb weniger Tage die alkoholische Flüssigkeit zu. Die Fässer stehen in einem Raume, dessen Temperatur 20 bis 25° beträgt. Den gebildeten Essig zapft man von Zeit zu Zeit ab und füllt neues Material nach. Es bildet sich hierbei ein eigentümlicher Pilz, Mycoderma aceti, auch Essigmutter genannt, dem man bei der Umwandlung des Alkohols in Essigsäure eine wirksame Rolle zuschreibt. Die Essigbildung nach dieser Methode dauert gegen 10 bis 12 Wochen. Seit längerer Zeit ist eine Methode in Anwendung gekommen, welche sehr viel weniger Zeit dauert, die Schnellessigfabrikation. Dieselbe besteht darin, dafs man verdünnten Alkohol in grofser Oberfläche der Luft darbietet. Zu dem Ende füllt man aufrechtstehende Fässer (Essigbildner) von etwa 2 m Höhe und 1 m Durchmesser mit ausgekochten Hobelspänen von Buchenholz, welche man vorher mit Essig getränkt hat. Der verdünnte (höchstens 10 prozentige) Alkohol, dem man stets etwas Essig zumischt, fliefst durch einen durchlöcherten Deckel tropfenweise auf die Späne und kommt so mit viel Luft in Berührung, welche durch Öffnungen, die unten im Fafs eingebohrt sind, ein- und oben wieder ausströmt. Infolge der Oxydation des Alkohols steigt die Temperatur um mehrere Grade in dem Fafs. Der sich unten im Fafs ansammelnde Essig fliefst durch ein heberförmiges Rohr ab und wird, ist die Essigbildung nicht vollendet, nochmals durch einen ebensolchen Essigbildner geschickt.

Alkohol geht auch in Essigsäure über, wenn dessen Dämpfe mit Platinschwarz in Berührung kommen. Stellt man unter eine tubulierte Glocke, in deren Tubulus ein mit Alkohol benetzter Streifen blaues Lackmuspapier befestigt ist, ein Schälchen mit Platinschwarz, so färbt sich das Lackmuspapier bald rot, und es tritt der Geruch nach Essigsäure deutlich auf.

Holzessig wird aus der Flüssigkeit gewonnen, welche bei der trocknen Destillation des Holzes in der Vorlage sich ansammelt. Der wäfsrige Teil wird nochmals destilliert, und das anfangs Überdestillierende (Holzgeist) von dem späteren Destillat getrennt aufgefangen. Diese Flüssigkeit wird mit Kalk neutralisiert und durch Eindampfen Calciumacetat erhalten, welches durch Natriumkarbonat in Natriumacetat übergeführt wird. Dasselbe wird auf 250° erhitzt, wodurch die teerartigen Produkte, die ihm immer noch anhaften, zerstört werden, das Salz selbst aber unzersetzt bleibt. Durch Destillation des Natriumacetats mit Schwefelsäure erhält man dann konzentrierte Essigsäure, die für sich in manchen Gewerben, mit Wasser verdünnt und mit gebranntem Zucker gefärbt, als Tischessig angewendet wird.

Die Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit vom G. 1,055 mit stechend saurem Geruch; sie wirkt auf die Haut ätzend ein, erstarrt bei 16,7° zu

einer eisartigen Masse, Eisessig, und siedet bei 119°; die Dämpfe sind brennbar. Mit Wasser läfst sie sich in allen Verhältnissen mischen. Beim Zusetzen von Wasser nimmt das G. zuerst zu, eine Mischung von 78 Tl. Essigsäure mit 22 Tl. Wasser hat das höchste G. 1,075, von da an nimmt dasselbe bei weiterem Wasserzusatz ab.

Salze, Acetate.

Kaliumacetat $CH_3 CO_2 K$ wird erhalten durch Neutralisieren von Essigsäure mit Kaliumkarbonat. Aus der stark eingedampften Lösung krystallisiert das leicht lösliche Salz.

Natriumacetat $CH_3 CO_2 Na + 3 H_2O$ krystallisiert aus der gesättigten, warmen Lösung in grofsen, wasserhellen, monoklinen Säulen, welche in warmer Luft nur wenig verwittern und sich in kaltem Wasser leicht lösen ($^{48}/_{100}$ bei 16°). Die Krystalle schmelzen bei 100° in ihrem Krystallwasser. Das geschmolzene Salz läfst sich leicht auf die gewöhnliche Temperatur abkühlen, ohne zu erstarren, also überkälten.

Aluminiumacetat wird durch doppelte Zersetzung aus Aluminiumsulfat und Bleiacetat erhalten und in der Färberei als Beize angewendet.

Bleiacetat, Bleizucker $(CH_3 CO_2)_2 Pb + 3 H_2O$ wird durch Auflösen von Bleioxyd in Essigsäure erhalten. Es krystallisiert in wasserhellen, monoklinen Prismen, welche anfangs süfslich, später widrig metallisch schmecken. Es ist in Wasser ($^{66}/_{100}$) und in Alkohol ($^{12}/_{100}$) löslich. Die Auflösung desselben in Wasser löst beim Erwärmen noch Bleioxyd auf, und durch Vermischen mit Alkohol scheiden sich basische Acetate $(CH_3 CO_2)_2 Pb + PbH_2O_2$ oder $(CH_3 CO_2)_2 Pb + 2 Pb H_2O_2$ aus. Die Auflösung des letzteren Salzes nennt man Bleiessig, welcher in der Medizin als Bleiwasser angewendet wird. Kohlendioxyd fällt aus der Lösung basisches Bleikarbonat.

Kupferacetat $(CH_3 CO_2)_2 Cu + H_2O$. Durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhält man das neutrale Salz, welches in dunkelgrünen, monoklinen Säulen krystallisiert, sich in Wasser schwer löst und unter dem Namen destillierter Grünspan bekannt ist. Setzt man Kupferplatten der Einwirkung der Luft und den Dämpfen von Essigsäure aus, so bedecken sich dieselben mit einer grünen Schicht von basischem Kupferacetat $(CH_3 CO_2)Cu + Cu H_2O_2$, dem eigentlichen Grünspan.

Das Kupferacetat bildet mit Calciumacetat ein sehr schön blaues, in quadratischen Säulen krystallisierendes Doppelsalz $(CH_3 CO_2)_4 Ca Cu + 6 H_2O$. Man stellt dieses Salz dar, indem man drei Teile Essigsäure mit Kalk und einen Teil derselben Säure mit Kupferoxyd neutralisiert, die Lösungen vermischt und krystallisieren läfst.

Schweinfurter Grün $Cu(C_2H_3CO_2)_2 + 3 Cu As_2O_4$. Diese Verbindung wird wegen ihrer lebhaft grünen Farbe als Malerfarbe, zu Tapeten, zu künstlichen Blättern u. s. w. angewendet. Dasselbe wird dargestellt, indem man eine Auflösung von arseniger Säure in Wasser mit Grünspan kocht und etwas Essigsäure zusetzt, nach einiger Zeit wird das anfangs schmutzig grüne Pulver lebhaft grün. Die Anwendung dieser prächtigen Farbe ist wegen ihres Arsenikgehalts sehr gefährlich.

Essigsäureanhydrid $(C_2H_3O_2)_2O$ wird durch Destillation von entwässertem Natriumacetat mit Phosphoroxychlorid erhalten.

Farblose Flüssigkeit vom G. 1,073, welche bei 138° siedet und stark nach Essigsäure riecht. Die Dampfdichte der Verbindung ist 3,47.

Die Verbindungen der Essigsäure erkennt man am besten, indem man dieselben mit Schwefelsäure erwärmt, an dem Geruch der Säure.

Chloressigsäure. Bei der Einwirkung von trocknem Chlor auf Eisessig, namentlich unter dem Einfluſs des Lichts, entstehen Substitutionsprodukte, indem Cl an die Stelle des im Radikal Acetyl C_2H_3O enthaltenen H tritt. Leitet man Chlor in siedenden Eisessig, welcher in einer Retorte dem Sonnenlicht ausgesetzt ist, und läſst das Überdestillierende stets wieder zurückfließen, so erhält man bei überschüssiger Essigsäure die Monochloressigsäure $CH_3CO_2H + 2Cl = CH_2ClCO_2H + HCl$. Dieselbe ist ein fester Körper, schmilzt bei 62° und siedet bei 186°. Sie zerflieſst an der Luft, ist in Wasser leicht löslich und bildet ähnliche Salze wie die Essigsäure. Durch Silbernitrat kann das Chlor nicht ausgefällt werden, die Monochloressigsäure bildet mit Silber ein in Wasser lösliches Salz $C_2H_2ClO_2Ag$. Dichloressigsäure $CHCl_2CO_2H$ wird erhalten durch Erwärmen von Chloralhydrat mit Silberoxyd und Äther. Dieselbe ist flüssig, siedet bei 195° und erstarrt in der Kälte.

Leitet man in Eisessig, welcher dem Sonnenlicht ausgesetzt ist, Chlor, so erhält man, unter Entweichen von Salzsäure Trichloressigsäure: $CH_3CO_2H + 6Cl = CCl_3CO_2H + 3HCl$. Sie krystallisiert in Rhomboedern, schmilzt bei 46°, siedet bei 196°, ist hygroskopisch und bildet in Wasser lösliche Salze. Durch Natriumamalgam kann die Säure wieder in Essigsäure übergeführt werden, es bildet sich dabei Natriumacetat, Chlornatrium und Ätznatron:

$$CCl_3CO_2H + 6Na + 2H_2O = CH_3CO_2Na + 3NaCl + 2NaOH.$$

Von den in der Essigsäure enthaltenen 4 At. Wasserstoff lassen sich nur 3 durch Chlor, das vierte nur durch ein Metall vertreten. Auch Brom- und Jodsubstitutionsprodukte sind bekannt.

Aldehyd CH_3CHO. Derselbe bildet sich bei unvollständiger Oxydation des Alkohols, z. B. in den Essigbildnern bei ungenügendem Luftzutritt. Dargestellt wird derselbe, indem man bei gut gekühlter Vorlage 2 Tl. 80 prozentigen Alkohol mit 3 Tl. Braunstein, 3 Tl. Schwefelsäure und 3 Tl. Wasser destilliert, bis das Destillat Lackmus rötet. Dasselbe wird mit frisch geglühtem Chlorcalcium einige Tage geschüttelt, dann destilliert, mit dem doppelten Volumen Äther vermischt und durch Einleiten von Ammoniak in Aldehyd-Ammoniak, eine in Äther unlösliche Verbindung, übergeführt. Diese liefert beim Destillieren mit Schwefelsäure reinen Aldehyd. Derselbe ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, von betäubendem Geruch. Er siedet bei 21°, ist in Wasser und Alkohol löslich und hat das G. 0,801. Er wird schon durch den Sauerstoff der Luft zu Essigsäure oxydiert. Erwärmt man Aldehyd mit Silbernitrat und einem Tropfen Ammoniak, so scheidet sich das Silber als Metallspiegel aus.

Seiner Zusammensetzung und Entstehung nach kann man den Aldehyd

als Alkohol betrachten, welcher 2 H weniger enthält, daher auch der Name von Alkohol dehydrogenatum:

$$C_2H_6O \text{ und } C_2H_4O.$$

Chloral, Trichloraldehyd CCl_3CHO ist eine farblose, durchdringend riechende, bei 94° siedende Flüssigkeit vom G. 1,50. Mit Wasser verbindet es sich zu Chloralhydrat, einem festen, krystallisierenden Körper, welcher sublimierbar und dadurch ausgezeichnet ist, daſs er in Gaben von 2—4 g eingenommen Schlaf bewirkt. Durch Alkalien wird das Chloral in Chloroform und ameisensaures Salz zersetzt: $CCl_3CHO + KOH = CHCl_3 + HCOOK$. Durch längeres Einleiten von Chlor in absoluten Alkohol wird diese Verbindung dargestellt.

Aceton, Dimethylaceton $(CH_3)_2CO$ ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit vom G. 0,81, die sich mit Wasser, Alkohol und Äther mischen läſst, bei 56° siedet, einen durchdringenden Geruch und scharfen Geschmack besitzt und mit bläulicher Flamme verbrennt. Aceton wird dargestellt, indem man Natriumacetat der trocknen Destillation unterwirft: $2CH_3COONa = Na_2CO_3 + (CH_3)_2CO$; Natriumkarbonat bleibt zurück. Auch bei der trocknen Destillation von Holz, Zucker, Weinsäure u. s. w. entsteht Aceton in kleiner Menge, weshalb sich dasselbe im rohen Holzgeist findet. Aceton löst viele Harze und andere in Wasser unlösliche Stoffe und wird zur Bereitung von Firnissen gebraucht.

Die **Propionsäure** $C_3H_6O_2 = CH_3CH_2CO_2H$ ist in ihrem chemischen Verhalten und Geruch der Essigsäure ähnlich.

Die **Buttersäure** $C_4H_8O_2 = CH_3CH_2CH_2CO_2H$ findet sich mit Glycerin verbunden neben andern Säuren in der Butter, im freien Zustande im Johannisbrot und bildet sich bei vielen Gärungsprozessen, bei der Fäulnis der Milchsäure und mancher eiweiſsartigen Stoffe, so z. B. ist sie in der Flüssigkeit des Sauerkohls und der sauren Gurken enthalten. Auch im Schweiſs findet sich Buttersäure. Um Buttersäure darzustellen, wird Rohrzucker in der vierfachen Menge Wasser gelöst, die Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Weinsäurelösung zum Sieden erhitzt und einige Tage stehen gelassen. Dann setzt man feingeriebenen faulen Käse, saure Milch und gemahlene Kreide zu und läſst das Gemisch an einem warmen Orte stehen. Nach etwa 5—6 Wochen enthält die Masse buttersaure Salze. Dieselben werden durch Natriumkarbonat zersetzt, die Lösung wird stark eingedampft, durch Schwefelsäure die Buttersäure als ölige Schicht, die auf der Flüssigkeit schwimmt, ausgeschieden und durch Destillation gereinigt.

Die Buttersäure ist eine farblose, saure Flüssigkeit, die sich in Wasser, Alkohol und Äther löst; durch Salzlösungen, sowie durch Schwefelsäure wird sie als ölige Flüssigkeit ausgeschieden. Sie besitzt einen widrigen, der ranzigen Butter ähnlichen Geruch, hat das G. 0,974 und siedet bei 157°. Die Salze der Buttersäure sind denen der Essigsäure ähnlich, in Wasser löslich, im trocknen Zustande geruchlos, im feuchten nach ranziger Butter riechend.

Die **Valeriansäure** oder **Baldriansäure** $C_5H_{10}O_2$ wird in der Baldrianwurzel, der Angelikawurzel und in den Früchten von Viburnum Opulus ge-

funden. Ferner kommt sie im Tran des Delphinus globiceps vor und entsteht vorzugsweise durch Oxydation des Amylalkohols (Fuselöls), sowie der Fette und eiweifsartigen Substanzen. Sie wird dargestellt, indem man zu einer Mischung von 5 Tl. Kaliumdichromat und 4 Tl. Wasser allmählich ein Gemisch von 1 Tl. Amylalkohol mit 4 Tl. konz. Schwefelsäure setzt und destilliert, das Destillat mit Natriumkarbonat sättigt, zur Trockne verdampft und durch Schwefelsäure zersetzt. Die Säure scheidet sich als ölige Schicht ab. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von G. 0,94, siedet bei 175° und besitzt einen eigentümlichen Geruch. In Wasser löst sich dieselbe schwer, ihre Salze sind in Wasser leicht löslich und fühlen sich fettig an.

In den Säuren kann der durch Metalle vertretbare Wasserstoff durch Alkoholradikale ersetzt werden. Solche Verbindungen sind meist durch einen angenehmen Geruch ausgezeichnet und haben in neuester Zeit in der Parfümerie Eingang gefunden. Man nennt sie zusammengesetzte Äther oder Ester.

Salpetersäure-Äthyläther, Äthylnitrat $(C_2H_5)NO_3$, wird durch Destillation von 120 g konz. Salpetersäure mit ebenso viel Alkohol unter Zusatz von 2 g Harnstoff erhalten. Das Destillat wird mit Wasser geschüttelt, die untere Schicht von der oberen, wäfsrigen getrennt und mit Chlorcalcium entwässert. Der Salpetersäureäther ist eine farblose Flüssigkeit vom G. 1,13, die bei 86° siedet, mit weifser Flamme verbrennt und einen angenehmen Geruch besitzt.

Essigsäure-Äthyläther, Essigäther $(C_2H_5)C_2H_3O_2$. Man destilliert 10 Tl. Natriumacetat mit 6 Tl. Alkohol und 15 Tl. Schwefelsäure, schüttelt das Destillat mit Wasser, um den Alkohol zu entfernen, behandelt mit Chlorcalcium und destilliert aus dem Wasserbade. Der Essigäther bildet eine klare Flüssigkeit, die bei 74° siedet, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol löst. Er besitzt das G. 0,90 und einen angenehmen, erfrischenden Geruch. In kleiner Menge bildet sich die Verbindung, wenn Alkohol und Essigsäure in Berührung sind, wie es bei der Darstellung des Essigs der Fall ist. Der Essig erhält dadurch einen angenehmen Geruch und Geschmack.

Essigsäure-Amyläther $C_5H_{11}C_2H_3O_2$ entsteht durch Destillation von Natriumacetat, Amylalkohol und Schwefelsäure. Er bildet eine klare Flüssigkeit vom G. 0,857, welche bei 133° siedet, mit Wasser nicht, aber mit Alkohol mischbar ist. Die Lösung in Alkohol besitzt einen sehr angenehmen Geruch, ähnlich wie Bergamottbirnen, und wird unter dem Namen Birnäther in der Parfümerie verwendet.

Valeriansäure-Amyläther $C_5H_{11}C_5H_9O_5$ wird durch Destillation von Kaliumdichromat, Fuselöl und Schwefelsäure erhalten und ist unter dem Namen Äpfeläther bekannt.

Buttersäure- und Valeriansäure-Äthyläther sind Verbindungen, welche wie die vorigen dargestellt werden und sich durch einen angenehmen, aromatischen Geruch auszeichnen. Önanthsäure- und Pelargonsäure-

.ther besitzen einen Weingeruch und werden zur Herstellung des Aromas ünstlicher Weine angewendet.

Die Glieder der Fettsäurereihe mit weniger als 10 Atomen Kohlenstoff ind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die mit gröſserem Kohlenstoffgehalt st, sie bilden die festen Fettsäuren, von denen die bekanntesten, die Stearin- nd Palmitinsäure, als Bestandteile der Fette der ganzen Reihe den Namen egeben haben. Die festen Fettsäuren schmelzen noch unter 100° zu einer lartigen Flüssigkeit, sie sind flüchtig, ohne sich zu zersetzen, lassen sich also estillieren. Dieses geschieht am vorteilhaftesten im luftleeren Raum oder in berhitztem Wasserdampf. In Wasser lösen sich dieselben nicht, wohl aber ı Alkohol und in Äther.

Die Stearin- und Palmitinsäure bilden mit Glycerin die Fette, in welchen ufser diesen Säuren noch Ölsäure mit Glycerin verbunden vorkommt. Alle 'ette sind Gemenge der Glycerinverbindungen der eben genannten Säuren, und an unterscheidet feste und flüssige Fette. In ersteren ist die Stearin- und 'almitinsäure, in letzteren die Ölsäure vorherrschend. Das gemeinsame Vorommen der unter sich sehr ähnlichen Säuren erschwert die Darstellung und einigung der einzelnen Säuren. Es gelingt dieses in folgender Weise: Man ocht ein festes Fett, Talg, mit Kalilauge. Dadurch bildet sich eine Verindung der Fettsäuren mit Kali, welche man Seife nennt, und Glycerin cheidet sich aus. Die Seife wird durch warme, verdünnte Schwefelsäure zertzt, es scheiden sich dann die Fettsäuren beim Erkalten der Flüssigkeit als ste Schicht ab. Dieselben löst man in heiſsem Alkohol und läſst erkalten. s krystallisiert vorzugsweise Stearinsäure aus, während Palmitinsäure gelöst leibt, welche durch Verdunsten des Alkohols ebenfalls erhalten werden kann. ie so gewonnenen 2 Produkte werden wieder jedes für sich in Alkohol gest und mit der Lösung in derselben Weise verfahren, so daſs man schlieſslich ine Stearinsäure und reine Palmitinsäure erhält.

Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ findet sich neben Stearin- und Ölsäure besonders ı Palmöl, Kokosnuſsöl und Walrat. Die Palmitinsäure krystallisiert aus der ösung in Alkohol in perlmutterglänzenden Nadeln, schmilzt bei 62° und erarrt beim Erkalten zu einer schuppig-krystallinischen Masse.

Stearinsäure, Talgsäure $C_{18}H_{36}O_2$ findet sich in den Talgarten, im flanzenwachs, der Kakaobutter und andern Fetten. Sie wird am besten s Talgseife hergestellt. Die aus Alkohol krystallisierte Säure bildet glänzende lättchen, welche bei + 69° schmelzen und beim Abkühlen zu einer groſslätterig-krystallinischen Masse erstarren. Die Lösung in Alkohol färbt Lackus rot. Früher hat man Gemenge von Stearinsäure mit Palmitinsäure als argarinsäure beschrieben. Ein solches Gemenge schmilzt bei niedriger Temperar als reine Palmitinsäure, ein Gemenge von 30 Tl. Stearin- und 70 Tl. almitinsäure schmilzt bei 55°. Die zu den Stearinkerzen verwendete Masse t ein Gemenge der beiden Säuren und eignet sich sehr gut zur Darstellung der einzelnen im reinen Zustande.

Die Salze der Stearin- und Palmitinsäure, die Stearate und Palmitinate, d einander sehr ähnlich, beide bilden mit den Alkalien in Wasser und kohol lösliche Verbindungen, Seifen. Die Verbindungen der Fettsäuren

mit den alkalischen Erden und Metalloxyden sind in Wasser und Alkohol unlöslich. Mit Bleioxyd gehen sie eine Verbindung ein, welche die Masse der Pflaster bildet.

Die **Cerotinsäure** $C_{27}H_{54}O_2$ findet sich im freien Zustande im Bienenwachs und wird aus demselben durch Ausziehen mit kochendem Alkohol erhalten. Aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten die Säure in krystallinischen Körnern aus, welche bei 78° schmelzen.

Die **Ölsäure**, Oleïnsäure $C_{18}H_{34}O_2$ gehört einer andern homologen Reihe an, welche die allgemeine Formel $C_nH_{2n-2}O_2$ hat. Ölsäure findet sich mit Glycerin verbunden in allen Fetten, besonders den flüssigen, den Ölen. Zu ihrer Darstellung kocht man Mandelöl oder Olivenöl mit Kalilauge, zersetzt die erhaltene Verbindung durch Bleiacetat, wodurch sich ein Gemisch von ölsaurem und stearinsaurem Blei abscheidet. Dieses wird mit warmem Äther behandelt, durch welchen nur Bleioleat gelöst wird. Das durch Verdunsten des Äthers erhaltene Oleat wird durch Salzsäure zersetzt und die oben schwimmende Ölsäure abgehoben. Dieselbe ist meist durch Oxydationsprodukte, welche sich aus derselben bei Zutritt von Luft bilden, verunreinigt. Setzt man dieselbe längere Zeit einer Temperatur von —10° aus, so erstarrt die Ölsäure und kann von den Oxydationsprodukten durch Abpressen befreit werden.

Die Ölsäure bildet glänzend weiße Nadeln, welche bei +14° zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit schmelzen, ist ohne Geruch und Geschmack, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther und nicht flüchtig. Die feste Ölsäure hält sich an der Luft unverändert, die flüssige absorbiert rasch Sauerstoff, färbt sich braun und nimmt einen ranzigen Geruch an. Die Salze der Ölsäure, die Oleate, gleichen im allgemeinen denen der Stearin- und Palmitinsäure, die Alkalisalze sind in Wasser, die übrigen nur in Alkohol oder in Äther löslich. Durch andre Salze werden sie aus ihrer Auflösung in Wasser wieder ausgeschieden. Bei der Fabrikation der Stearinlichte gewinnt man rohe Ölsäure als braune, ranzig riechende Flüssigkeit, welche ein sehr geeignetes Material zur Darstellung der reinen Ölsäure, sowie ihrer Verbindungen abgibt.

Die sog. trocknenden Öle, wie Mohnöl, Hanföl und Leinöl, enthalten eine eigene, der Ölsäure nicht homologe Säure, welche man Leinölsäure genannt hat. Sie hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{28}O_2$, ist dünnflüssig und wird selbst bei —18° nicht fest. An der Luft verändert sie sich durch Sauerstoffaufnahme sehr rasch, wird zähe und dickflüssig.

Seife.

Die Fettsäuren finden eine ausgedehnte Anwendung zur Darstellung von Seife. Unter Seife versteht man Verbindungen von Fettsäuren mit Alkalien und alkalischen Erden. Daſs durch Einwirkung der Alkalien auf Fette eigentümliche Verbindungen entstehen, welche mit dem obigen Namen bezeichnet wurden, war schon lange bekannt, aber erst seit dem Anfange dieses Jahrhunderts hat man durch die Arbeiten von Chevreul über die chemische Natur dieser Verbindungen Aufklärung erhalten. Die Fette sind feste und zwar hauptsächlich Verbindungen der Stearin-, Palmitin- und Ölsäure und anderer Fettsäuren. Diese Verbindungen werden durch Alkalien zersetzt,

das Alkali verbindet sich mit den Säuren, und es entsteht Glycerin. Diese Zersetzung der Fette durch starke Basen nennt man Verseifung. Die fetten Säuren bilden mit den Alkalien in Wasser lösliche, mit den alkalischen Erden und Metalloxyden in Wasser unlösliche Verbindungen. Da sich in allen Fetten, sowohl festen als flüssigen, die drei oben genannten Säuren nebeneinander finden, so sind die gewöhnlichen Seifen Gemenge der Kalium- oder Natriumsalze dieser Säuren.

Die Eigenschaften der Seife sind sowohl von der Natur des angewendeten Fettes als von dem in ihr enthaltenen Alkali abhängig, und zwar üben diese Basen den vorwiegendsten Einfluſs aus. Man unterscheidet hauptsächlich harte oder Natron- und weiche oder Kaliseifen. Die Verbindungen des Natriums mit den Fettsäuren sind fest und trocknen beim Liegen an der Luft zu einer harten Masse. Die Kaliseifen sind weich, von butterartiger Konsistenz, trocknen an der Luft nicht ein, sondern ziehen, wenn sie künstlich von Wasser befreit sind, dieses sehr rasch an der Luft wieder an; sie sind unter dem Namen Schmierseifen oder braune Seifen bekannt. Die Fettsäure hat auf die Konsistenz der Seife insofern Einfluſs, als die Stearin- und Palmitinsäure festere und härtere Seife bilden als die Ölsäure, deshalb sind die aus Ölen bereiteten Schmierseifen wegen ihres Ölsäuregehalts weicher, als die aus festen Fetten dargestellten.

Die Kali- wie die Natronseifen sind in heiſsem Wasser und in Alkohol löslich, beim Abkühlen der heiſsen, wäſsrigen Lösung erstarrt dieselbe zu einer Gallerte, da die Seife in kaltem Wasser schwer löslich ist. Die Kaliseife löst sich leichter, als die Natronseife. Bringt man Seife mit vielem Wasser in Berührung, so tritt eine Zersetzung ein, es bildet sich ein saures Alkalisalz der Fettsäure, welches sich in perlmutterglänzenden Schüppchen ausscheidet, und basisches fettsaures Alkali, welches in Wasser gelöst bleibt.

Die Wirkung der Seife beruht auf dieser chemischen Zersetzung: das basische Alkalisalz löst Fett und Schmutz auf, und das feste, saure Salz nimmt die Unreinigkeiten mechanisch fort, in ähnlicher Weise, wie dieses beim Waschen mit Ton geschieht.

Die Seifen sind in Salzlösungen schwerer löslich als in reinem Wasser, die Kaliseife erleidet in den Lösungen der Natriumsalze, besonders in Kochsalzlösung, eine Zersetzung, indem sich Chlorkalium und Natronseife bildet, welch letztere, als in Salzlösungen unlöslich, sich als eine geronnene, feste Masse ausscheidet. Diese Umwandlung der Kaliseife in Natronseife durch Kochsalz bildete früher die gewöhnliche Methode zur Darstellung der Natronseife, welche jetzt auch direkt durch Verseifen der Fette mit Ätznatron erhalten wird.

Die zur Fabrikation der Seife angewendeten Rohmaterialien sind Fette aller Art — Talg, Schmalz, Öl, Tran, Palmöl, Kokosöl u. s. w. — und Lösungen von Ätzkali und Ätznatron. Die Ätzkalilauge stellten sich die Seifensieder dadurch her, daſs sie Holzasche mit Ätzkalk vermischt in hölzernen Kasten — Äschern —, welche einen durchlöcherten Boden hatten, mit Wasser übergossen. Die erste abflieſsende Lösung war die stärkste Lauge und wurde Feuerlauge genannt, der zweite schwächere Auszug hieſs Abrichtelauge. Jetzt erhält man die Kali- oder Natronlauge meist aus Pottasche und Soda durch Kochen mit Kalkmilch. Die zur Darstellung der Schmierseifen verwendete Lauge enthält mehr oder weniger Alkalikarbonat, welches der Schmierseife beigemengt bleibt.

Das Sieden der Seife geschieht in schmiedeeisernen Kesseln, welche die Form eines unten abgerundeten Kegels besitzen, und deren oberer Teil, der Sturz, über die Einmauerung hervorragt und durch die umgebende Luft abgekühlt wird. Dieser hat den Zweck, der beim Sieden stark schäumenden Flüssigkeit Raum zum Steigen zu gewähren. Soll das Sieden vor sich gehen, so bringt man die ganze Menge des zu verseifenden Fettes mit einem Teil der nötigen Lauge in den Kessel und läſst sieden, bis die Zersetzung des Fettes durch das Alkali eingetreten ist. Man gibt anfangs nicht die ganze zur Verseifung erforderliche Lauge zu, weil man gefunden hat, daſs unter diesen Umständen die Verseifung sehr schwierig vor sich geht. Hat das Alkali das Fett vollständig zersetzt, so erscheint die Masse als eine klare, durchsichtige, glänzende Flüssigkeit, sie bildet den Seifenleim. Man setzt nach und nach soviel Lauge hinzu, als zur Verseifung des Fettes notwendig ist. Ob das zugesetzte Alkali ausreicht,

erkennt der Seifensieder daran, dafs eine genommene Probe auf der Zunge einen Stich erzeugt. Dampft man die Flüssigkeit, die also eine Auflösung von Seife in Wasser ist, verunreinigt durch das Glycerin aus dem Fette und das Salz aus der Lauge, soweit ein, dafs sie beim Erkalten fest wird, so erhält man eine Leimseife. Zur Darstellung dieser Seife eignet sich von den Fetten besonders das Kokosöl. Die aus diesem oder aus Gemengen von Kokosöl und andern Fetten dargestellten Seifen haben die Eigenschaft, sehr bedeutende Mengen Wasser und Lauge aufzunehmen. Solche stark wasserhaltige Seifen heifsen gefüllte Seifen, die bis zu 75 % Wasser enthalten können. Dieselben verlieren beim Aufbewahren einen grofsen Teil ihres Wassers und nehmen an Gewicht und Volumen bedeutend ab. Setzt man zu einer Auflösung von Seife in heifsem Wasser Kochsalz, so scheidet sich die Seife als geronnene, zusammengeballte Masse aus und setzt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit, der Unterlauge ab. Eine so durch Aussalzen gewonnene Seife nennt man Kernseife. Die Unterlauge enthält dann das etwa überflüssig angewendete Alkali, die Salze und das Glycerin aus dem Fette. Läfst man eine Kernseife mit Wasser im Kessel nochmals sieden, so löst sie sich, und beim Abkühlen erstarrt die Lösung mit dem Wassergehalte zu einer immerhin noch festen Seife, welche glatte oder geschliffene Seife genannt wird, bis zu 50 % Wasser enthalten kann, aber von sonstigen Verunreinigungen frei ist.

Zur Herstellung der Kernseife bringt man einen Teil der nötigen Kalilauge (Feuerlauge) im Kessel zum Sieden und setzt unter fortwährendem Umrühren die ganze Masse des Fettes (Talg) zu. Fett und Lauge bilden bald eine homogene Flüssigkeit, den Seifenleim, zu welchem man unter stetem Umrühren die übrige Lauge in kleinen Portionen setzt. Ist die Flüssigkeit soweit eingekocht, dafs eine Probe beim Erkalten eine dicke Gallerte bildet, so setzt man Kochsalz zu. Hierdurch scheidet sich Natriumstearat in Flocken ab. Das Feuer wird entfernt, und nach kurzer Zeit ist die Seife von der Unterlauge getrennt. Letztere wird abgelassen und die Seife nochmals unter Zufügen von schwacher Abrichtelauge zum Sieden erhitzt. Durch dieses zweite Sieden, das Klarsieden, wird die Seife weniger blasig und schaumig. Dann wird die Flüssigkeit in hölzerne oder eiserne Kästen (Formen oder Laden), welche auseinander zu nehmen sind, gefüllt und erkalten gelassen. Die fertige Seife wird mittels eines Drahts in prismatische Stücke geschnitten.

Die Schmierseifen sind Kaliseifen, die bei gewöhnlicher Temperatur eine durchscheinende Gallerte bilden, welche je nach den angewendeten Materialien eine grünliche oder bräunliche Farbe besitzt. Es werden meist schlechtere Fette, Rüböl, Leinöl, Tran und Ölsäure, welch letztere bei der Fabrikation der Stearinkerzen als Nebenprodukt erhalten wird, mit Kalilauge verseift und der ganze Kesselinhalt in Fässern erkalten gelassen. Setzt man den flüssigen Fetten bei der Verseifung etwas Talg zu, so scheidet sich aus der Seifenmasse Kaliumstearat in sternförmigen Krystallen aus und bildet das sog. Seifenkorn. Ein ähnliches Korn erteilt man der Seife durch Zumischen von Stärke- und Kalkkörnern.

Die Toilettenseifen werden meist aus reinen Materialien — Natronlauge und Kokosöl — hergestellt und durch zugesetzte ätherische Öle und andre Riechstoffe parfümiert. Durch Zusetzen verschiedener Farbstoffe läfst sich der Seife jede Färbung erteilen, und rührt man solche Stoffe in die gerade steifwerdende Seife ein, so erhält diese ein marmorähnliches Aussehen.

Cyan.

Die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Stickstoff bildet eine einwertige Gruppe $C \equiv N-$, welche als das Radikal vieler Verbindungen betrachtet und Cyan genannt wird. Dieses Radikal ist in seinem chemischen Charakter den Halogenen Cl, Br und J ähnlich, weshalb man dasselbe auch mit einem analogen Zeichen Cy bezeichnet. Im freien Zustande ist das einwertige CN nicht

bekannt; wird es aus andern Verbindungen ausgeschieden, so verdoppelt es sich und bildet die Molekel

Cyan, Dicyan $C_2N_2 = NC - CN = Cy_2$. Stickstoff und Kohlenstoff vereinigen sich, wenn dieselben bei Gegenwart eines Alkalimetalls in der Glühhitze zusammenkommen. Leitet man über ein glühendes Gemenge von Kohle und Pottasche Stickstoff, so bildet sich Cyankalium, leitet man Ammoniak über glühende Kohlen, so entsteht Cyanammonium. Gewöhnlich stellt man die Cyanverbindungen dar durch Glühen von stickstoffhaltiger (Tier-) Kohle mit Pottasche.

Darst. Das Cyan stellt man durch Erhitzen von Cyanquecksilber in einer Retorte dar, in ähnlicher Weise wie Sauerstoff aus Quecksilberoxyd. Man erhält gasförmiges Cyan nebst Quecksilber, in der Retorte bleibt ein schwarzbrauner Körper (Paracyan) zurück, welcher dem Cyan isomer ist. Das Cyan fängt man über Quecksilber auf.

Eigensch. Das Cyan ist ein farbloses Gas vom G. 1,80, welches sich unter einem Drucke von 4 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Diese erstarrt bei -35^0 zu einer eisähnlichen Masse. Das Cyan besitzt einen eigentümlichen, stechenden Geruch, reizt die Augen zum Tränen, ist giftig und verbrennt mit purpurroter Flamme zu Kohlendioxyd und Stickstoff. Wasser absorbiert das 4fache, Alkohol das 22fache Volumen Cyangas. Diese Lösungen färben sich nach einiger Zeit braun, das Cyan zersetzt sich mit den Elementen des Wassers.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure $H-CN = HCy$. Das Cyan verbindet sich mit Wasserstoff nicht direkt, die Verbindung wird aus einem Cyanmetall, Cyankalium KCy, und Schwefelsäure dargestellt. Beim Erwärmen des Gemisches entweicht gasförmige Blausäure:

$$2\,KCy + H_2\,SO_4 = K_2\,SO_4 + 2\,HCy.$$

Am vorteilhaftesten erhält man dieselbe durch Destillation von 10 Tl. Blutlaugensalz mit 7 Tl. konz. Schwefelsäure und 14 Tl. Wasser. Der übergehende Wasserdampf, sowie die Blausäure werden in einem Liebigschen Kühler möglichst abgekühlt und in einer mit Eis umgebenen Flasche, die etwas Wasser enthält, aufgesammelt.

$$2\,(Fe\,Cy_6\,K_4) + 3\,H_2\,SO_4 = 3\,K_2\,SO_4 + Fe_2\,Cy_6\,K_2 + 6\,HCy.$$

Nur die Hälfte des Cyans entweicht als Blausäure, während eine blaugrüne, unlösliche Verbindung von obiger Zusammensetzung zurückbleibt.

Leitet man die Dämpfe durch ein Rohr mit Chlorcalcium, welches mit Wasser von $+40^0$ umgeben ist, so erhält man wasserfreie, gasförmige Blausäure, welche sich in einem von Eis und Kochsalz umgebenen Gefäſse zu einer klaren Flüssigkeit verdichtet. Dieselbe hat ein G. $= 0{,}697$, siedet bei $+27^0$ und erstarrt bei -15^0. Die Blausäure ist in jedem Verhältnis mit Wasser und Alkohol mischbar. Dieselbe besitzt einen bittermandelartigen Geruch und Geschmack und ist ein äuſserst heftig wirkendes Gift, welches selbst in kleinen Mengen den Tod bewirkt. Sie ist eine sehr schwache Säure, rötet Lackmuspapier kaum und verbindet sich mit den meisten Metalloxyden zu Cyanmetall unter Ausscheidung von Wasser. In den Apotheken hält man eine etwa 2 prozentige Blausäure vorrätig, welche, mit noch mehr Wasser verdünnt, als

Medizin angewendet wird. Gewöhnlich verwendet man zu diesem Zwecke das Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser, welche als wirksame Substanz Blausäure enthalten (vgl. Bittermandelöl).

Die Blausäure wurde 1782 von Scheele entdeckt und 1815 von Gay-Lussac wasserfrei dargestellt.

Cyanmetalle. Von diesen werden die meisten aus Blausäure und Metalloxyd oder durch doppelte Zersetzung von Cyankalium mit Metallsalzen dargestellt.

Cyankalium K—CN = KCy. Dasselbe erhält man durch Glühen von Blutlaugensalz für sich oder unter Zusatz von Kaliumkarbonat:

$$FeCy_6K_4 + K_2CO_3 = 5\,KCy + KCNO + CO_2 + Fe.$$

8 Tl. entwässertes Blutlaugensalz werden mit 3 Tl. Pottasche in einem eisernen Tiegel zusammengeschmolzen und die weifse Schmelze von dem Bodensatz abgegossen. Das Cyankalium enthält dann etwas Kaliumcyanat, welches für die meisten Anwendungen nicht schädlich ist. Das Cyankalium zersetzt sich im geschmolzenen Zustande nicht, verbindet sich aber bei Luftzutritt mit Sauerstoff zu Kaliumcyanat. In feuchter Luft zerfliefst es, in Wasser löst es sich sehr leicht auf, ebenso im heifsem Weingeist, nicht in absolutem Alkohol. Beim Kochen der Lösung in Wasser zerfällt es in Ammoniak und andre Zersetzungsprodukte. Die Lösung löst sehr leicht Chlor-, Brom- und Jodsilber. Es wirkt ebenso giftig wie Blausäure.

Cyanquecksilber $HgCy_2$. Man löst gelbes Quecksilberoxyd in Blausäure auf, verdampft und erhält beim Abkühlen Krystalle von wasserfreiem Cyanquecksilber. Leichter erhält man es durch Kochen von 1 Tl. Blutlaugensalz mit 2 Tl. Merkurisulfat in 8 Tl. Wasser. Von Salzsäure wird es unter Entwicklung von Blausäure zersetzt. Beim Erhitzen zerfällt es in Quecksilber, Cyan und Paracyan.

Cyansilber AgCy entsteht als weifser, käsiger Niederschlag durch Zusetzen von KCy zu Silbernitrat. Derselbe ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in Cyankalium löslich unter Bildung von Kaliumsilbercyanid $KAgCy_2$, aus welcher Lösung das Silber weder durch Alkalien noch durch Chlormetalle gefällt wird. Es wird zur galvanischen Versilberung angewendet. Zur Herstellung einer geeigneten Flüssigkeit, welche einen glänzenden Silberniederschlag gibt, werden 2 Tl. Silbernitrat und 3 Tl. Cyankalium in 150 Tl. Wasser gelöst.

Cyangold $AuCy_3$ bildet mit KCy die Verbindung $KAuCy_4$, dessen Lösung zur galvanischen Vergoldung dient. Gold wird in Königswasser gelöst, die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und mit soviel Cyankaliumlösung versetzt, bis eine klare Lösung entsteht, und darauf die Flüssigkeit stark verdünnt.

Eisen und Platin bilden Verbindungen, welche ein eigentümliches Verhalten zeigen; beide Metalle lassen sich in denselben nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen.

Kaliumeisencyanür, $FeCy_6K_4 + 3\,H_2O$. Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz. Dasselbe krystallisiert in gelben Quadratoktaedern mit

Endfläche, nach welcher dieselben auch spaltbar sind. Es ist in Wasser leicht löslich ($^{25}/_{100}$ bei 20°, $^{50}/_{100}$ bei 100°), unlöslich in Alkohol. Es ist luftbeständig, verliert bei 100° sein Krystallwasser und zerfällt zu einem weifsen Pulver. Bei anfangender Glühhitze schmilzt es und zersetzt sich dabei in Cyankalium, Stickstoff und Kohlenstoffeisen.

Das Blutlaugensalz wird fabrikmäfsig dargestellt, indem man Kohle aus Tiersubstanzen (Horn, Leder, Blut u. s. w.) mit Pottasche und Eisen zusammenschmilzt. Die stickstoffhaltige Tierkohle wirkt in der Glühhitze auf die Pottasche ein, es entsteht Cyankalium, und das Eisen verbindet sich mit dem Schwefel, welcher entweder in den Tiersubstanzen oder als Kaliumsulfat in der rohen Pottasche enthalten ist. Beim Auflösen der Schmelze in heifsem Wasser wirkt das Cyankalium zersetzend auf das Schwefeleisen, es entsteht Blutlaugensalz und Schwefelkalium:

$$6\,KCy + FeS = FeCy_6K_4 + K_2S.$$

Durch Eindampfen und Erkaltenlassen der Lauge erhält man rohes Blutlaugensalz, welches man durch Umkrystallisieren aus heifser Lösung reinigt. Das Blutlaugensalz wird vorzugsweise in der Färberei angewendet, da es mit vielen Metallsalzen farbige Verbindungen bildet. Vor allen ist hier zu nennen das

Eisencyanürcyanid, Berliner Blau $(FeCy_6)_3Fe_4$, welches man erhält durch Vermischen einer Auflösung von Blutlaugensalz mit Eisenchloridlösung:

$$3\,(FeCy_6K_4) + 4\,FeCl_3 = (FeCy_6)_3Fe_4 + 12\,KCl.$$

Dasselbe bildet einen blauen Niederschlag, der getrocknet einen metallischen Glanz besitzt. In Wasser ist es unlöslich, durch Kali wird es unter Ausscheidung von Eisenhydroxyd in Blutlaugensalz verwandelt.

Das Berliner Blau wurde 1704 in Berlin von Diesbach und Dippel entdeckt.

Ferrocyanwasserstoffsäure $FeCy_6H_4$. Setzt man zu einer Auflösung von Blutlaugensalz Salzsäure und schüttelt die Flüssigkeit mit Äther, so scheiden sich weifse Blättchen aus, welche obige Zusammensetzung zeigen. Sie lösen sich in Wasser leicht auf, schmecken und reagieren stark sauer und bilden mit den meisten Basen sofort Verbindungen. An der Luft wird die Säure bald blau.

Kaliumeisencyanid, $FeCy_6K_3$ Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz. Leitet man in eine kalt gesättigte Auflösung von gelbem Blutlaugensalz so lange Chlor, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit verdünnter Eisenchloridlösung keinen blauen Niederschlag gibt, und dampft dann die Lösung ein, so krystallisieren beim Erkalten rubinrote Nadeln oder Tafeln aus:

$$FeCy_6K_4 + Cl = FeCy_6K_3 + KCl.$$

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, aber nicht in Alkohol. Die Lösung gibt mit Eisenoxydsalzen keinen, mit Eisenoxydulsalzen einen blauen Niederschlag, sog. Turnbullsches Blau $Fe_2Cy_{12}Fe_3$. Mit andern Metallsalzen erhält man Niederschläge von entsprechender Zusammensetzung.

Da sich das Eisen in diesen Verbindungen durch die gewöhnlichen Reagentien (Kali, Schwefelammonium) nicht nachweisen läfst, und es in Verbindung mit Cyan in eine Reihe anderer Verbindungen übergeführt werden kann, so hat man in diesen

Verbindungen ein eigenes, zusammengesetztes Radikal, Ferrocyan $FeCy_6 = Cfy$, angenommen und durch ein besonderes Zeichen ausgedrückt. Hiernach ist das gelbe Blutlaugensalz K_4Cfy und das rote K_3Cfy.

Cyanplatin $PtCy_2$ ist besonders wegen seiner brillanten Doppelverbindungen interessant. Diese stellt man dar durch Auflösen von Platinchlorür in Cyankaliumlösung. Es krystallisieren aus der Lösung lange, gelbliche Nadeln, welche einen blauen Schiller zeigen, $K_2PtCy_4 + 3H_2O$. Aus der Lösung dieses Salzes fällt man durch Kupfervitriol grünes Platinkupfercyanür $CuPtCy_4$. Dasselbe wird ausgewaschen, in Wasser aufgeschwemmt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt; unter Ausscheidung von Schwefelkupfer bildet sich Platincyanwasserstoffsäure H_2PtCy_4, aus welcher man durch Neutralisieren mit Kalk, Baryt oder Magnesia die Verbindungen dieser Metalle erhält, von denen sich das Magnesiumplatincyanür $MgPtCy_4 + 7H_2O$ durch seine prachtvoll roten Krystalle auszeichnet, welche auf einigen Flächen grün, auf andern blau schillern. Die Auflösung dieses Salzes ist farblos. Das Bariumplatincyanür $BaPtCy_4 + 4H_2O$ ist durch starke Fluorescenz ausgezeichnet.

Nitroprussidverbindungen. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Blutlaugensalz entstehen Verbindungen, unter welchen man am leichtesten erhält

Nitroprussidnatrium $Na_2FeCy_5NO + 2H_2O$. Man erwärmt 1 Tl. Blutlaugensalz mit 2 Tl. Salpetersäure und 2 Tl. Wasser im Wasserbade, bis einige Tropfen der Flüssigkeit eine Eisenoxydsalzlösung nicht mehr blau, sondern schieferfarben färben, läfst erkalten, giefst die Flüssigkeit vom auskrystallisierten Salpeter ab und neutralisiert dieselbe mit Soda. Man filtriert, läfst durch Abkühlen und freiwillige Verdunstung krystallisieren und trennt so das Nitroprussidnatrium vom Kali- und Natronsalpeter. Das Nitroprussidnatrium bildet rubinrote, luftbeständige Krystalle, deren Lösung mit Metallsalzlösungen verschiedenfarbige Niederschläge, mit Schwefelalkalien eine prächtig purpurrote Lösung gibt, die bald violett und dann farblos wird. Deshalb dient Nitroprussidnatrium als sehr empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien. Die

Cyansäure $HCyO$ läfst sich aus ihren Salzen durch stärkere Säuren nicht unzersetzt abscheiden. Das wichtigste Salz ist das Kaliumcyanat $KCyO$. Um dasselbe darzustellen, schmilzt man entwässertes Blutlaugensalz, Pottasche und Mennige in einem Tiegel zusammen. Das Kaliumcyanat giefst man von dem Blei ab. Es bildet eine weifse, krystallinische Masse, die sich in Wasser und Alkohol leicht löst. Vermischt man Lösungen äquivalenter Mengen von Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat, so bildet sich zunächst Ammoniumcyanat, welches sich aber beim Erwärmen der Lösung sofort in den isomeren Harnstoff CON_2H_4 verwandelt.

Cyanursäure $H_3Cy_3O_3$ stellt man am besten aus Harnstoff dar, indem man denselben so lange erhitzt, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Der Harnstoff geht unter Verlust von Ammoniak in Cyanursäure über:

$$3CON_2H_4 = C_3N_3H_3O_3 + 3NH_3.$$

Beim Erkalten einer heifsen Lösung erhält man Krystalle mit $2H_2O$. Die Cyanursäure ist gleich der Phosphorsäure eine dreibasische Säure. Erhitzt

man die Cyanursäure bis zum Glühen, so sublimiert sie zum Teil unverändert, zum gröfsten Teil bildet sie Dämpfe von Cyansäure, welche sich in einer durch eine Kältemischung abgekühlten Vorlage zu einer farblosen, stechend riechenden Flüssigkeit verdichten, die nur unter 0° beständig ist, über dieser Temperatur sich unter heftigem Aufkochen in eine weifse, geschmack- und geruchlose feste Masse verwandelt, die der Cyansäure isomer ist und Cyamelid genannt wird. Mit Wasser zersetzt sich die Cyansäure in Kohlendioxyd und Ammoniumkarbonat.

Eine dritte Säure, welche den obigen zwar isomer ist, sonst aber mit denselben in keinem weiteren Zusammmenhange steht, ist die

Knallsäure $C_2H_2N_2O_2 = CH_2(NO_2)CN$, die nur in ihren Metallverbindungen bekannt ist. Löst man 1 Tl. Quecksilber in 12 Tl. Salpetersäure (G. 1,35) und setzt nach und nach 12 Tl. Alkohol zu, so tritt bald unter Erwärmen der Flüssigkeit eine Entwicklung roter Dämpfe ein, und nach dem Erkalten scheiden sich weifse, seidenglänzende Nadeln von Knallquecksilber $C_2HgN_2O_2$ aus, welche im trocknen Zustande durch einen gelinden Stofs explodieren. Sie werden, mit $^1/_3$ Salpeter vermengt, als Entzündungsmasse in den Zündhütchen angewendet. Die entsprechende Silberverbindung wird in ähnlicher Weise erhalten.

Schwefelcyan. Schmilzt man 46 Tl. entwässertes Blutlaugensalz mit 17 Tl. Kaliumkarbonat und 32 Tl. Schwefel in einem bedeckten Tiegel zusammen und zieht die erkaltete Schmelze mit warmem Alkohol aus, so erhält man beim Abkühlen wasserhelle, lange Nadeln von Schwefelcyan- oder Rhodankalium CNSK. Dasselbe schmilzt bei gelindem Erwärmen, zerfliefst an der Luft und löst sich sehr leicht ($^{217}/_{100}$ bei 20°) in Wasser auf; beim Vermischen von etwa 150 Tl. Rhodankalium mit 100 Tl. kaltem Wasser kühlt sich die Flüssigkeit um etwa 34° ab. Es ist ein ausgezeichnetes Reagens auf Eisenoxydsalze, welche in saurer Lösung mit demselben eine blutrote Flüssigkeit geben. Selbst die kleinste Menge Eisen läfst sich hierdurch nachweisen.

Schwefelcyanammonium $CNSNH_4$ wird erhalten, wenn man 150 ccm Ammoniak mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff und 150 ccm 86prozentigem Alkohol nach 24stündigem Stehen bis auf $^1/_8$ aus einer Retorte abdestilliert. Der Retorteninhalt gibt farblose, zerfliefsliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Sowohl die Kalium- als die Ammoniumverbindung gibt mit Mercurinitrat einen weifsen Niederschlag von Schwefelcyanquecksilber $(CNS)_2Hg$. Wird dieser ausgewaschen, in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so scheidet sich Schwefelquecksilber aus und die Flüssigkeit enthält Schwefelcyanwasserstoffsäure CNSH. Schwefelcyanquecksilber zersetzt sich beim Erhitzen und bläht sich zu einer wurmförmigen, gelbgrauen, äufserst voluminösen Masse auf.

II. Verbindungen zwei- und mehrwertiger Radikale.

Der früher genannten (S. 431) **Methanreihe** geht eine **Reihe parallel**, deren Glieder 2 At. H weniger enthalten. Es gehören hierher die Kohlenwasserstoffe der Reihe $C_n H_{2n}$:

C_2H_4 Äthylen, C_3H_6 Propylen, C_4H_8 Butylen, C_5H_{10} Amylen u. s. w. Das **Äthylen** C_2H_4 ist bereits S. 165 erwähnt.

Ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe C_nH_{2n} mit solchen der Äthanreihe C_nH_{2n+2}, besonders der Glieder mit höherem Kohlenstoffgehalt, findet sich im Petroleum und in den Produkten der trocknen Destillation der Braunkohlen, den Teerölen.

Das **Petroleum** oder Steinöl quillt an vielen Stellen aus dem Boden hervor, z. B. am kaspischen Meer (Baku), in China, Italien, bei Sehnden (Hannover), am Tegernsee und wird seit 1851 in überaus groſser Menge in Pennsylvanien und Ohio in Nordamerika und in Galizien gewonnen. Im rohen Zustande bildet es eine ölige Flüssigkeit von brauner Farbe. An der Luft verdunsten die flüchtigen Kohlenwasserstoffe, es wird dickflüssiger und bildet zuletzt eine harzartige Masse, den Asphalt. Derselbe ist ein glänzend schwarzes, dem Pech ähnliches, fossiles Harz. Er findet sich auf dem Wasser des toten Meers schwimmend, in Frankreich, der Schweiz, Westfalen u. s. w. Er wird geschmolzen, mit Kalk und Sand vermischt, zu einer Art künstlichem Stein verarbeitet und besonders zur Pflasterung verwendet.

Das Petroleum destilliert von 30 bis 400°. Durch fraktionierte Destillation werden aus demselben verschiedene Produkte gewonnen: Zwischen 50 bis 60° erhält man Petroleumäther vom Gewt. 0,66 bis 0,67, welcher Kohlenwasserstoffe von niederem Kohlenstoffgehalt, besonders Pentan und Hexan enthält; zwischen 60 bis 90° destilliert Petroleumbenzin über vom G. 0,68 bis 0,72. Das Lampenpetroleum destilliert von 150 bis 300° über und hat das G. 0,78 bis 0,82. Das über 300° Übergehende wird als Schmieröl verwendet.

Von ähnlicher Zusammensetzung wie das Petroleum sind die besonders in Sachsen durch trockne Destillation von Braunkohlen gewonnenen Teeröle, von denen die zum Brennen auf Lampen verwendeten Fraktionen den Namen Photogen oder Solaröl führen. Die über 300° siedenden Kohlenwasserstoffe heiſsen Paraffin. Dasselbe ist ein weiſser oder gelblicher, durchscheinender, wachsglänzender Körper, welcher bei 40 bis 53° schmilzt, in Alkohol löslich ist und von Chlor und Salpetersäure schwer angegriffen wird. Das Paraffin wird vorzugsweise zu Kerzen benutzt und besteht aus einem Gemisch von Homologen des Grubengases. Die leicht flüssigen Bestandteile werden abgepreſst und dienen unter dem Namen Vaseline als Schmiermittel und zu Salben.

Die Kohlenwasserstoffe der Äthylen-Reihe verbinden sich mit den Halogenen direkt:

Äthylenchlorid $C_2H_4Cl_2$. Leitet man ölbildendes Gas und Chlor im Verhältnis gleicher Volumen in eine dem Sonnenlicht ausgesetzte Flasche, so vereinigen sich beide zu einer ölartigen Flüssigkeit, die unter dem Namen der holländischen Flüssigkeit bekannt ist. Sie besitzt einen angenehmen Geruch, das G. 1,28 und siedet bei 85°. Läſst man unter Einwirkung von Sonnenlicht Chlorgas auf die Flüssigkeit wirken, so wird ein Atom Wasserstoff nach dem andern durch Cl ersetzt, und man erhält schlieſslich Chlorkohlenstoff $C_2Cl_4Cl_2 = C_2Cl_6$. Auch mit Jod und Brom sind ähnliche Verbindungen des Äthylens bekannt.

Ersetzt man die 2 Cl durch 2 Hydroxyle, so erhält man Dialkohole oder Glycole.

Äthylenglycol $C_2H_4(OH)_2$ ist eine sirupartige, farblose Flüssigkeit, welche bei 195 ° siedet und mit Wasser und Alkohol mischbar ist.

Durch Oxydationsmittel werden in den Glycolen 2 At. H durch O ersetzt, und so entstehen einbasische Säuren:

$$C_2H_4(OH)_2 + O_2 = CH_2OHCOOH + 2H_2O \text{ Glycolsäure,}$$
$$C_3H_6(OH)_2 + O_2 = C_2H_4OHCOOH, + 2H_2O \text{ Milchsäure.}$$

Milchsäure $C_3H_6O_3$ kommt im Magensaft, in der Fleischflüssigkeit, in saurer Milch und andern tierischen Flüssigkeiten vor. Sie bildet sich unter bestimmten Umständen bei der Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, infolgedessen findet sie sich im Sauerkohl, sauren Gurken und andern eingemachten Gemüsen. Am vorteilhaftesten stellt man dieselbe dar, indem man Rohrzucker mit etwas Weinsteinsäure bei 30 ° einige Tage stehen läfst, dann geriebenen alten Käse, saure Milch und Kreide zusetzt und 8 Tage an einen warmen Ort stellt. Der Krystallbrei wird ausgeprefst und mit Schwefelsäure zersetzt. Beim Eindampfen der Lösung erhält man die Milchsäure als farblosen, dicken Sirup von stark saurem Geschmack.

Die Salze der Milchsäure, Lactate, sind in Wasser löslich und lassen sich in Krystallen erhalten. Läfst man die milchsauren Salze mit faulenden Körpern (faulem Käse) bei einer Temperatur von 30—50 ° in Berührung, so verwandeln sie sich in buttersaure Salze.

Hippursäure $C_9H_9NO_3$ findet sich im Harn der Grasfresser, besonders der Pferde und Rinder, auch im Menschenharn und dem Guano ist sie in kleiner Menge enthalten. Man stellt sie aus Pferde- oder Kuhharn dar, indem man denselben stark eindampft und mit Salzsäure versetzt; die ausgeschiedene Säure wird durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser gereinigt. Die Hippursäure bildet lange, weifse Nadeln, welche sich leicht in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser lösen. Sie schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich in höherer Temperatur. Dieselbe bildet sich aus Benzoesäure und Bittermandelöl beim Durchgang durch den menschlichen Körper; sie erscheint im Harn.

Im Harn der Menschen und fleischfressenden Tiere findet sich eine eigentümliche Säure:

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3$. Dieselbe scheidet sich oft schon beim Erkalten des Harns ab, besser auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure. Auch im Guano und vielen Harnsteinen, sowie in den Gichtknoten ist dieselbe enthalten. Man stellt dieselbe am besten dar aus Schlangenexkrementen, welche fast nur aus harnsaurem Ammoniak bestehen, indem man die feingepulverten Exkremente mit verdünnter Natronlauge kocht, filtriert und der Lösung Salzsäure zusetzt, welche sogleich Harnsäure abscheidet. Die Harnsäure ist geruch- und geschmacklos, in kaltem und siedendem Wasser schwer löslich, in Alkohol und Äther unlöslich. Dieselbe bildet wenig bemerkenswerte Salze, ist aber wegen ihrer zahlreichen Zersetzungsprodukte Gegenstand interessanter Untersuchungen geworden.

Durch Oxydation der Säuren der Glycolreihe oder der Alkohole dieser Reihe entstehen zweibasische Säuren mit 2 Carboxylen:

$$CH_2OH\,COOH + 2\,O = (COOH)_2 + H_2O$$
$$(CH_2)_2(OH)_2 + 4\,O = (COOH)_2 + 2\,H_2O.$$

Unter diesen Säuren, welche eine homologe Reihe bilden, sind die bekanntesten die Oxalsäure und die Bernsteinsäure:

Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Die Salze der Oxalsäure, auch Sauerkleesäure genannt, finden sich in sehr vielen Pflanzen. Reich an den Salzen dieser Säure sind Oxalis, Rumex, Salicornia, Salsola, Rheum und einige Flechten. Auch im tierischen Organismus kommt dieselbe vor, gewisse Harnsteine (Maulbeersteine) bestehen zum großen Teil aus Calciumoxalat, im Guano findet sich Ammoniumoxalat. Die Säure entsteht auch künstlich durch Einwirkung von Salpetersäure oder von schmelzendem Ätzkali auf viele organische Verbindungen, besonders auf Holz und Zucker. Früher gewann man die Säure durch Auspressen des frischen Krauts von Oxalis, welches saures Kaliumoxalat enthält, Fällen durch Bleiacetat und Zerlegen des Bleisalzes durch Schwefelsäure. Beim Eindampfen erhält man die Säure. Oder man kocht 1 Tl. Zucker mit 8 Tl. konz. Salpetersäure, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, dampft die Flüssigkeit ein und krystallisiert die erhaltenen Krystalle aus warmem Wasser um; deshalb wird die Oxalsäure auch Zuckersäure genannt. In neuerer Zeit gewinnt man große Mengen der Säure, indem man Sägespäne mit Ätzkali erhitzt.

Aus heißer Lösung krystallisiert die Oxalsäure beim Abkühlen in wasserhellen, monoklinen Krystallen $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$. Dieselben verwittern erst bei höherer Temperatur, indem sie das Krystallwasser teilweise verlieren, und zerfallen zu einem weißen Pulver. Bei 100° entweicht alles Krystallwasser, bei gewöhnlicher Temperatur sind sie luftbeständig. In Wasser ist die Säure löslich ($^{10}/_{100}$ bei 20°, $^{120}/_{100}$ bei 90°), auch heißer Alkohol löst große Mengen. Bei 98° schmilzt die krystallisierte Säure und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Die vorher entwässerte Säure sublimiert bei 200°, wobei sich ein Teil derselben zersetzt und neben Kohlendioxyd Ameisensäure bildet:

$$C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2.$$

Beim Erhitzen mit Glycerin auf 100° zerfällt sie ebenfalls in Ameisensäure und Kohlendioxyd (vergl. Ameisensäure). Mit konz. Schwefelsäure erwärmt, zerlegt sich die Oxalsäure in Wasser, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; setzt man Braunstein zu, so entweicht nur Kohlendioxyd.

Die Oxalsäure schmeckt und reagiert stark sauer und ist sehr giftig. Sie wird in der Kattundruckerei angewendet. Nur ihre Alkalisalze sind in Wasser löslich. Man erkennt die Oxalsäure daran, daß sie, mit Schwefelsäure erhitzt, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd entwickelt, mit Chlorcalcium und Ammoniak einen weißen Niederschlag gibt, welcher in Essigsäure unlöslich, in Salzsäure löslich ist. Auch Gipswasser wird durch Oxalsäure getrübt unter Bildung von Calciumoxalat.

Kaliumoxalat $K_2C_2O_4 + H_2O$ bildet in Wasser leicht lösliche, monokline

stalle und entsteht durch Neutralisieren von Oxalsäure mit Kaliumkarbonat. saure Kaliumoxalat $KHC_2O_4 + H_2O$ ist unter dem Namen Klee- bekannt und wird aus dem eingedampften Safte von Oxalis erhalten, es t nicht verwitternde, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle, welche Entfernen von Tinten- und Rostflecken aus weifser Wäsche angewendet en.

Calciumoxalat $CaC_2O_4 + 2H_2O$ scheidet sich beim Vermischen einer ng von Chlorcalcium mit Ammoniumoxalat als weifser Niederschlag aus, in Wasser und Essigsäure unlöslich ist, in Salzsäure oder Salpetersäure löst. Mit $3H_2O$ bildet das Salz Quadratoktaëder oder quadratische Säulen, e sich in manchen Pflanzenzellen vorfinden.

Aus Eisenchloridlösung erhält man durch Ammoniumoxalat einen gelblichen erschlag von Ferrioxalat. Derselbe löst sich in Kaliumoxalat wieder auf, n ein komplexes Salz entsteht. Dasselbe bildet sich auch leicht, wenn Eisenhydroxyd in Kleesalz löst. Auf der Bildung dieses leicht löslichen s beruht die Wirkung des Kleesalzes auf Rostflecke. Wenn man die eine e einer Oxalsäurelösung mit Soda neutralisiert, dann die andre Hälfte zu- und unter mäfsigem Erwärmen frisch gefälltes Eisenhydroxyd einträgt, l sich löst, so erhält man beim Abkühlen der Lösung das

Natrium-Ferrioxalat $3Na_2C_2O_4, Fe_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$. Dasselbe bildet e, smaragdgrüne Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen; die Lösung tzt sich im Sonnenlicht unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Die Eisen-salze der Oxalsäure sind grün, während sonst die Eisenoxydsalze braun gelb sind.

Bernsteinsäure $C_4H_6O_4 = (CH_2)_2(CO_2H)_2$ findet sich im Bernstein, in er Menge in einigen Braunkohlen, im Kraut von Lactuca virosa, Arte- Absinthium, auch im tierischen Körper ist Bernsteinsäure beobachtet. der Oxydation der Fette durch Salpetersäure, bei der Gärung zucker-ger Flüssigkeiten und bei andern chemischen Prozessen entsteht neben rn Produkten in kleiner Menge Bernsteinsäure.

Dargestellt wird dieselbe durch Erhitzen von Bernstein in einer eisernen rte. Von dem gleichfalls mit im Destillat enthaltenen Bernsteinöl wird sie Pressen zwischen Fliefspapier befreit, dann mit Salpetersäure entfärbt durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser gereinigt.

Die Bernsteinsäure bildet farb- und geruchlose, monokline Prismen, welche Tl. kaltem, in 2 Tl. siedendem Wasser löslich sind. Bei 140° beginnt zu sublimieren, bei 180° schmilzt sie und siedet bei 235°, wobei sie in ydrid und Wasser zerfällt. Die Bernsteinsäure bildet saure und neutrale , von denen nur die Alkalisalze in Wasser löslich sind.

Ammoniumsuccinat $(NH_4)_2C_4H_4O_4$ wird durch Neutralisieren von Bern-säure mit Ammoniak erhalten und bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Wenn man Bernsteinsäure mit Brom und Wasser in einem zugeschmolzenen rohr erhitzt, so bildet sich ein Substitutionsprodukt derselben, Monobrom-nsteinsäure $C_4H_5BrO_4$. Diese Verbindung ist interessant, weil dieselbe pfelsäure übergeführt werden kann. Trägt man nämlich in die Auflösung

derselben in Wasser frisch gefälltes Silberoxyd, so scheidet sich Bromsilber aus, und es entsteht Äpfelsäure:

$$C_4H_6O_4 + 2\,Br = C_4H_5BrO_4 + HBr.$$
$$2\,C_4H_5BrO_4 + H_2O + Ag_2O = 2\,C_4H_6O_5 + 2\,AgBr.$$

Es läfst sich also Bernsteinsäure in Äpfelsäure und (wie wir bei der Äpfelsäure sehen werden) Äpfelsäure in Bernsteinsäure verwandeln.

Äpfelsäure $C_4H_6O_5 = H_2C_4H_4O_5$. Dieselbe findet sich teils frei, teils in Verbindung in vielen Pflanzen: in unreifen Äpfeln, in Vogelbeeren (Sorbus aucuparia), Johannisbeeren, Stachelbeeren, Kirschen und andern Früchten.

Die Äpfelsäure stellt man am besten aus unreifen Vogelbeeren dar. Man erhitzt den ausgeprefsten Saft bis zum Sieden, setzt Kalkmilch zu und kocht. Das sich ausscheidende Kalksalz wird mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol zersetzt. Die Äpfelsäure ist zerfliefslich, in Wasser und Alkohol leicht löslich, sie schmilzt bei 100°, zersetzt sich in höherer Temperatur und bildet mit Alkalien in Wasser lösliche Salze.

Die Äpfelsäure erleidet einige interessante Zersetzungen und Umwandlungen. Die Äpfelsäure kann betrachtet werden als Bernsteinsäure + Sauerstoff, als Oxybernsteinsäure $C_4H_6O_5 = C_4H_6O_4 + O$. Wenn man Äpfelsäure mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 130° erhitzt, so wird dieselbe zu Bernsteinsäure reduziert unter Ausscheidung von Jod:

$$C_4H_6O_5 + 2\,HJ = H_2O + 2\,J + C_4H_6O_4.$$

Durch Erwärmen mit Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt. Erhitzt man Äpfelsäure mit Ätzkali, so entsteht oxalsaures und essigsaures Kalium:

$$C_4H_6O_5 + 3\,KHO = KC_2H_3O_2 + K_2C_2O_4 + 2\,H + 2\,H_2O.$$

Erhitzt man Äpfelsäure für sich auf 150°, so entweicht Wasser, und es entsteht eine andre Säure:

Fumarsäure $C_4H_4O_4$. Dieselbe kommt in einigen Pflanzen, in Fumaria officinalis, Glaucium luteum und im isländischen Moos vor, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich und krystallisiert aus Wasser in glimmerähnlichen Blättchen.

Weinsteinsäure oder **Weinsäure** $C_4H_6O_6 = (CH_2)_2(OH)_2(CO_2H)_2$ steht zur Äpfelsäure in ähnlicher Beziehung, wie diese zur Bernsteinsäure, man kann sie betrachten als Oxyäpfelsäure:

$C_4H_6O_4$	$C_4H_6O_5$	$C_4H_6O_6$
Bernstein-	Äpfel-	Weinsteinsäure.

Die Weinsteinsäure findet sich in den Weintrauben als saures Kaliumsalz. Dasselbe scheidet sich aus dem Wein bei längerem Liegen in Form einer festen Kruste am Boden der Fässer als Weinstein aus, da dasselbe wohl in Wasser, nicht aber in alkoholischen Flüssigkeiten löslich ist. Der Weinstein bildet eine mehr oder weniger gefärbte, krystallinische Masse, welche durch Auflösen in heifsem Wasser, Filtrieren und Abkühlen der Lösung gereinigt wird. Der gereinigte Weinstein wird durch Chlorcalcium und Ätzkalk in unlösliches Kalksalz verwandelt, welches durch Schwefelsäure zersetzt die Säure liefert.

Die Weinsteinsäure bildet wasserhelle, monokline Säulen, welche sich an der Luft nicht verändern. Sie sind wasserfrei, lösen sich leicht in Wasser und

in Alkohol, aber nicht in Äther. Die Lösung schmeckt und reagiert stark sauer, zersetzt sich aber mit der Zeit, wobei schleimige, farblose Pilzfäden auftreten.

Kaliumtartrat $K_2C_4H_4O_6$ bildet leicht lösliche, große, durchsichtige Krystalle. Saures Kaliumtartrat, Kaliumbitartrat $KHC_4H_4O_6$ wird gewöhnlich Weinstein genannt. Es wird aus dem Wein gewonnen, aus dem es sich in dem Maße ausscheidet, als der Alkoholgehalt desselben zunimmt. Es ist in 240 Tl. kaltem und in 15 Tl. heißem Wasser löslich. Aus einer heiß gesättigten Lösung scheidet es sich, wenn dieselbe unter fortwährendem Umrühren erkaltet, als feines Krystallmehl aus, welches unter dem Namen Weinsteinrahm, Cremor tartari, bekannt ist. Wegen der Schwerlöslichkeit dieses Salzes in kaltem Wasser scheidet die Weinsteinsäure aus Kalisalzen dasselbe als weißen, krystallinischen Niederschlag aus. Beim Erhitzen zersetzt sich der Weinstein und hinterläßt eine schwarze Masse, welche aus Kaliumkarbonat und Kohle besteht. Mit Natrium bildet die Weinsäure ebenfalls zwei Salze, welche in Wasser leicht löslich sind.

Kalium-Natriumtartrat $NaKC_4H_4O_6 + 4H_2O$ wird erhalten, indem man pulverisierten Weinstein mit der anderthalbfachen Menge Wasser erwärmt und so lange kryst. Soda zusetzt, bis die Lösung schwach alkalisch reagiert. Beim Abkühlen scheiden sich aus der Lösung große, wasserhelle, rhombische Säulen aus, welche hemiëdrisch ausgebildet sind; durch Eindampfen der Mutterlauge erhält man noch mehr Krystalle. Dieses schöne Salz ist unter dem Namen Seignettesalz bekannt.

Calciumtartrat $CaC_4H_4O_6 + 4H_2O$ ist ein weißer Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist, sich aber in Säuren, selbst in Essigsäure leicht löst.

Brechweinstein $K(SbO)C_4H_4O_6$ wird durch Kochen von Weinstein mit Antimonoxyd dargestellt und scheidet sich beim Erkalten der heißen Lösung in großen, verwitternden Krystallen aus, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen. Der Brechweinstein wird in der Medizin angewendet, er wirkt in sehr kleinen Gaben (0,05 g) brechenerregend, in größeren giftig.

Die Weinsäure schmilzt bei 170° und geht ohne Wasserverlust in eine isomere Säure über, welche man Metaweinsäure genannt hat. Erhitzt man die Weinsäure längere Zeit auf 180°, so verliert sie Wasser und geht in Weinsäureanhydrid $C_4H_4O_5$ über, ein weißes, in kaltem Wasser unlösliches Pulver. Steigert man die Hitze noch weiter, so erhält man Kohlendioxyd, Essigsäure, Ameisensäure, Aldehyd, Kohle und andre Zersetzungsprodukte.

Erhitzt man Weinsteinsäure längere Zeit in zugeschmolzener Röhre mit Jodwasserstoffsäure, so verwandelt sich erstere zuerst in Äpfelsäure und dann in Bernsteinsäure.

Citronensäure $C_6H_8O_7 = C_3H_4 \cdot OH \cdot (CO_2H)_3$ findet sich in den Citronen, den Preißelbeeren, neben Äpfelsäure und Weinsäure in den Johannis-, Stachel-, Erd-, Vogel- und Heidelbeeren. Man stellt sie aus den Citronen dar, indem man den ausgepreßten Saft unter Erwärmen mit Kreide und Kalkmilch neutralisiert, den Niederschlag mit heißem Wasser auswäscht und mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die vom Gips abfiltrierte Lösung gibt beim Eindampfen und Abkühlen große Krystalle von Citronensäure.

Die Citronensäure bildet klare, durchsichtige Krystalle mit 1 H_2O, welches sie bei 100° verliert. Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Äther. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle schon unter 100°. Erhitzt man Citronensäure auf 175°, so entweicht Wasser, und es bleibt eine neue Säure zurück, Aconitsäure $C_6H_6O_6$; setzt man das Erhitzen fort, so destilliert eine Flüssigkeit über, welche mehrere Säuren enthält.

Bei der Behandlung mit oxydierenden Substanzen liefert die Citronensäure Kohlendioxyd, Ameisensäure, Oxalsäure und andre Produkte. Beim Schmelzen mit Ätzkali bildet sie Oxalsäure und Essigsäure unter Aufnahme von Wasser:

$$C_6H_8O_7 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2\,C_2H_4O_2.$$

Die Citronensäure ist eine dreibasische Säure. Die Alkalisalze sind löslich in Wasser.

Silbercitrat $Ag_3C_6H_5O_7$ fällt als weißer Niederschlag durch Silbernitrat aus Lösungen der citronensauren Salze. Derselbe schwärzt sich am Lichte rasch, löst sich in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Krystallen wieder aus.

Die durch Erhitzen von Citronensäure auf 150° entstehende Aconitsäure $C_6H_6O_6$ ist ebenfalls eine dreibasische Säure und findet sich in den Aconitum-Arten sowie in Equisetum fluviatile.

Außer den genannten Säuren findet sich im Pflanzenreich noch eine große Anzahl andrer Säuren, welche zum größten Teil gewissen Pflanzenfamilien eigentümlich sind. So finden sich

in der Chinarinde Chinasäure $H_2C_7H_{10}O_6$,

im Opium Mekonsäure $H_3C_7HO_7$,

im Schöllkraut Chelidonsäure $H_3C_7HO_6$,

in Angelikawurzeln Angelikasäure $HC_5H_7O_2$ und in andern Pflanzen noch andre Säuren.

Ersetzt man in der zweibasischen Kohlensäure $H_2CO_3 = CO(OH)_2$ die beiden Hydroxyle durch das einwertige Amid NH_2, so erhält man

Harnstoff, Carbamid $CO(NH_2)_2$. Derselbe findet sich im Harn vieler Tiere und der Menschen, sowie in einigen andern tierischen Flüssigkeiten. Harnstoff ist die Verbindung, in welcher wir den verbrauchten Stickstoff ausscheiden. Ein gesunder Mensch sondert in 24 Stunden gegen 30 g Harnstoff ab. Derselbe bildet sich im Blut und wird aus diesem durch die Nieren ausgeschieden. Je größer die Menge der stickstoffhaltigen Nahrung ist, um so größer ist die Menge des Harnstoffs. Um Harnstoff aus Harn darzustellen, wird dieser im Wasserbade zur Trockne verdampft, der braune Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Durch Verdunsten des Alkohols erhält man Harnstoffkrystalle, welche durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol gereinigt werden. Wöhler entdeckte 1828 die künstliche Darstellung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak — das erste Beispiel der Darstellung eines organischen Stoffs aus den Elementen. Man stellt den Harnstoff dar durch Vermischen der Auflösung von Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat, Eindampfen der Flüssigkeit im Wasser-

de und Auslaugen der Salzmasse durch Alkohol. Beim Verdunsten desselben hält man Harnstoff.

Der Harnstoff krystallisiert aus der alkoholischen Lösung in langen, farben Prismen, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht lösen, keinen ruch und einen salpeterähnlichen Geschmack besitzen. Bei 120° schmilzt und zersetzt sich in höherer Temperatur in Ammoniak und Cyanursäure, gl. S. 458. Bei Gegenwart von Fermenten (in faulendem Harn) geht der rnstoff in Kohlensäure und Ammoniak über $CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2\,NH_3$, her es kommt, dafs der anfangs sauer reagierende Harn nach einiger Zeit alisch wird und nach Ammoniak riecht. Der Harnstoff verbindet sich wie Alkaloide mit Säuren, aber auch mit Metalloxyden und Salzen.

Das **Nitrat** $CO(NH_2)_2, HNO_3$ scheidet sich aus den Lösungen von Harnff auf Zusatz von Salpetersäure in weifsen, glänzenden Schuppen aus, die in tem Wasser und in Alkohol schwer löslich sind.

Harnstoff und **Chlornatrium** $CO(NH_2)_2, NaCl + H_2O$. Diese Verbindung eidet sich in glänzenden, rhombischen Prismen beim Verdunsten einer Lösung ı Harnstoff und Kochsalz aus. Aus der mit wenig Harnstoff versetzten sung krystallisiert das Kochsalz in Form von regulären Oktaedern.

Harnstoff und **Silbernitrat** $CO(NH_2)_2, AgNO_3$ krystallisiert aus der geıchten Lösung beider Bestandteile in grofsen, glänzenden Prismen.

Auch Substitutionsprodukte des Harnstoffs sind in grofser Zahl bekannt.

Wenn man im Propan C_3H_8 nacheinander 3 At. H durch OH ersetzt, erhält man:

Propan.	Propylalkohol.	Propylglycol.	Glycerin.
C_3H_8	$C_3H_7(OH)$	$C_3H_6(OH)_2$	$C_3H_5(OH)_3$

Glycerin $C_3H_8O_3 = C_3H_5(OH)_3$ ist ein Alkohol mit dreiwertigem Radikal. bildet sich bei der Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten in geringer Menge d findet sich in allen Fetten, welche als die Ester desselben mit Fetturen anzusehen sind. Das Glycerin wurde 1779 durch Scheele bei Betung des Bleipflasters entdeckt. Man stellt es am leichtesten dar durch Errmen von Olivenöl mit Bleioxyd und etwas Wasser. Die Fettsäuren bilden t dem Bleioxyd eine unlösliche Verbindung, die dabei erhaltene Flüssigkeit Glycerin mit Wasser. Durch Schwefelwasserstoff wird das aufgelöste Bleiyd entfernt. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade eingedampft. In grofser nge gewinnt man das Glycerin bei der Fabrikation der Stearinkerzen als benprodukt. Die Fette werden in einem Dampfkessel unter Hochdruck mit nig Kalk verseift, die fetten Säuren trennen sich von der glycerinhaltigen issigkeit, und diese wird durch Eindampfen konzentriert. Um reines Glycerin aus zu erhalten, wird die im Vakuumapparat eingedampfte Flüssigkeit mit rhitztem Wasserdampf destilliert und das Destillat durch Eindampfen im kuumapparat vom Wasser befreit, wobei das Glycerin als sirupdicke Flüssigt zurückbleibt.

Das **Glycerin** ist eine farb- und geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit vom 1,26, welche bei längerer Einwirkung von Kälte fest wird und bei 290° let. Es besitzt einen süfsen Geschmack, weshalb es früher Ölsüfs genannt

wurde, zieht Wasser aus der Luft an und löst sich in Wasser und Alkohol in jedem Verhältnis, aber nicht in Äther. Viele Substanzen werden von Glycerin gelöst: Alkalien und alkalische Erden, Bleioxyd, Kupfervitriol, Silbernitrat, Chlornatrium. Im luftleeren Raume oder in überhitztem Wasserdampf läßt sich dasselbe bei 200° ohne Zersetzung destillieren. Bei Luftzutritt erhitzt, zersetzt es sich in Kohlendioxyd und andre Gase, welche einen sehr unangenehmen Geruch besitzen. Man nimmt im Glycerin das dreiwertige Radikal Glyceryl C_3H_5 an; das Glycerin verhält sich in chemischer Beziehung wie ein Alkohol, in welchem drei Hydroxyle durch Säurereste vertretbar sind. In den gewöhnlichen Fetten sind dieselben durch das Radikal der Stearin-, Palmitin- oder Ölsäure ersetzt.

Das Glycerin wird zum Versüßen der Getränke, zur Fabrikation künstlicher Weine, zu Toiletteseifen und Haarölen, mit Wasser vermischt zum Füllen der Gasuhren, zu medizinischen Zwecken und zur Darstellung anderer chemischer Verbindungen angewendet. Ton mit Glycerin angerührt, bleibt plastisch. Tier-Blase mit Glycerin benetzt, trocknet nicht.

Wenn man Glycerin mit verdünnter Salpetersäure längere Zeit in Berührung läßt, so oxydiert es sich zu Glycerinsäure $C_3H_6O_4$. Setzt man zu einer kalten Mischung gleicher Volumen Schwefelsäure und Salpetersäure nach und nach kleine Mengen Glycerin und vermischt die Flüssigkeit nachher mit Wasser, so scheidet sich ein ölförmiger Körper aus, Nitroglycerin $C_3H_5(NO_3)_3$, welches sich durch einen Hammerschlag oder durch Erhitzen mit heftiger Explosion zersetzt und neuerdings zum Sprengen von Felsen u. s. w. als sog. Sprengöl statt des Schießpulvers angewendet wird. Mit Nitroglycerin benetzte Kieselgur ist unter dem Namen Dynamit bekannt. Dasselbe wirkt noch heftiger als reines Nitroglycerin, ist aber beim Transport weniger gefährlich und wird durch besondre Zünder zur Explosion gebracht.

Wenn man in einer Retorte gleiche Teile Glycerin und Jodphosphor vorsichtig erwärmt, so tritt bald eine heftige Einwirkung ein, es destilliert unter andrem eine Flüssigkeit über, welche

Jodallyl C_3H_5J genannt wird. Dasselbe ist der Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Verbindungen, von denen eine in den Allium-Arten enthalten ist, weshalb man das Radikal C_3H_5 (isomer mit Glyceryl) Allyl genannt hat. Das Jodallyl ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit. Sie hat das G. 1,8, siedet bei 101°, löst sich in Alkohol und Äther, aber nicht in Wasser. Die interessantesten Verbindungen des Radikals Allyl, von welchem der Alkohol und der Äther bekannt sind, sind die Schwefel- und Rhodanverbindung.

Schwefelallyl $(C_3H_5)_2S$ findet sich besonders im Knoblauch (Allium sativum) und wird aus demselben durch Destillieren mit Wasser als eine farblose, auf Wasser schwimmende, ölartige Flüssigkeit erhalten (Knoblauchöl), welche einen höchst widerlichen Geruch besitzt. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol. Diese Verbindung läßt sich künstlich darstellen, indem man Jodallyl in eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium gießt.

Rhodanallyl, Sulfocyanallyl $C_3H_5(CN)S$. Man erhält diese Verıdung, die den Namen ätherisches Senföl führt, durch eine Art Gärung aus ıwarzem Senfsamen. Dieser wird fein gestofsen und mit Wasser übergossen, ırbei bildet sich nach einiger Zeit aus einem im Senfsamen enthaltenen Stoff, n man Myronsäure genannt hat, unter Einflufs eines eigentümlichen, im nf enthaltenen Ferments (Myrosin), das Senföl, welches der wirksame Bendteil des Senfs oder Mostrichs ist. Durch Destillation mit Wasser erhält n das Senföl als gelbe, ölige Flüssigkeit vom G. 1,01, welche sich nicht Wasser, wohl aber in Alkohol löst. Es besitzt einen äufserst scharfen Geruch l reizt die Augen zu Tränen. Künstlich läfst sich eine dem Senföl isomere rbindung, welche diesem sehr ähnlich ist, darstellen, wenn man Jodallyl mit er alkoholischen Lösung von Rhodankalium destilliert und das Destillat mit ısser versetzt, wobei sich die Verbindung ausscheidet. Ähnliche Verbindungen ı aus Senfsamen entstehen aus Löffelkraut, Meerrettich und andren Pflanzen ähnlicher Behandlung.

III. Kohlehydrate.

Die hierher gehörigen Verbindungen bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff d Sauerstoff, und in denselben ist Wasserstoff und Sauerstoff in solchem ırhältnis enthalten, wie sie zu Wasser verbunden sind, so dafs man dieselben ıhl als aus Kohlenstoff und Wasser bestehend sich gedacht hat. Kohledrate finden sich vorzugsweise im Pflanzenreich, seltener im Tierreich, sie ielen im Pflanzenleben eine grofse Rolle, indem die Mehrzahl derselben der ngen Pflanze als Nahrung dient, und der Pflanzenkörper selbst zum grofsen ıil aus denselben besteht. Auch für das Leben der Tiere und Menschen ıd viele dieser Stoffe von der gröfsten Wichtigkeit, indem unsere meisten lanzlichen Nahrungsmittel diese Stoffe in grofser Menge enthalten. Es gehören erher Zucker, Stärkemehl, Gummi, Cellulose und Glycoside.

Zucker.

Man rechnet hierher süfs schmeckende, auf Lackmus nicht reagierende ohlehydrate, welche sich in Wasser leicht lösen. Die meisten der eigentıhen Zuckerarten gehen in Berührung mit Hefe in geistige Gärung über und ıfern als Hauptprodukte Alkohol und Kohlendioxyd. Wir unterscheiden vorgsweise zwei Zuckerarten: krystallisierbaren oder Rohrzucker und nicht ystallisierbaren oder Traubenzucker.

Rohrzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ findet sich im Zellensafte vieler Pflanzen: Zuckerhr, Mais, Zuckerhirse, Zuckerahorn, Birke, Zuckerrübe, Mohrrübe, Kürbis, Melone d einiger Palmen. Derselbe krystallisiert in klaren, monoklinen Säulen (Kandiscker), besitzt das G. 1,6 und hält sich an der Luft unverändert. Bei 160° ımilzt er zu einer klebrigen Flüssigkeit, welche bei raschem Abkühlen zu einer ıorphen, durchscheinenden Masse erstarrt (Gerstenzucker, Bonbon), die nach ıgerer Zeit trübe, undurchsichtig, krystallinisch wird. Erhitzt man Zucker bis auf

200 °, so entweicht Wasser, er färbt sich braun und ist in Caramel $C_{12}H_{18}O_9$ verwandelt. Dieser löst sich in Wasser leicht und färbt dasselbe gelbbraun, weshalb er als „gebrannter Zucker" zum Färben vieler Flüssigkeiten dient. Erhitzt man den Zucker noch stärker, so schwärzt er sich, es entwickeln sich brennbare Gase, und es destilliert ein dunkelbrauner, bitter schmeckender Sirup, Assamar über. Es bleibt schwarze, poröse, glänzende Kohle, Zuckerkohle, zurück.

Der Zucker löst sich in Wasser sehr leicht ($^{300}/_{100}$ bei 20 °) und ebenso in verdünntem Alkohol. In absolutem Alkohol ist derselbe unlöslich. Die Zuckerlösung besitzt einen rein süßen Geschmack und läßt sich im konzentrierten Zustande beliebig lange aufbewahren, ja sie schützt die mit ihr durchtränkten Gegenstände, wie z. B. Früchte, vor dem Verderben, weshalb die Zuckerlösung zum Konservieren derselben angewendet wird.

Eine verdünnte Zuckerlösung zersetzt sich an der Luft sehr bald, sie geht in Gärung über, und es entsteht unter Entwicklung von Kohlendioxyd Alkohol. Verdünnte Säuren, selbst die organischen, verändern die Zuckerlösung, der Zucker verliert die Fähigkeit zu krystallisieren, er geht in Traubenzucker über, den man dann invertierten Zucker nennt. Deshalb findet der Rohrzucker sich nur in neutralen Pflanzensäften, während die Pflanzen, welche freie Säure enthalten, wie die meisten Obstarten, einen andren, nicht krystallisierbaren Zucker, Traubenzucker, enthalten.

Der Rohrzucker geht mit den Alkalien, mit Kalk und einigen Metalloxyden in Wasser lösliche Verbindungen ein, die man Saccharate nennt, von welchen besonders die Verbindung mit Kalk für die Gewinnung des Zuckers von Interesse ist. Wenn man eine Rohrzuckerlösung mit einer kleinen Menge Kali oder Kalk kocht, so bleibt sie unverändert, während eine Traubenzuckerlösung sich braun färbt. Kalk löst sich in großer Menge in einer Rohrzuckerlösung, beim Kochen derselben scheidet sich eine Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11} + 4\,CaO$ als ein dem geronnenen Eiweiß ähnlicher Niederschlag aus, welcher sich beim Abkühlen der Flüssigkeit wieder löst. Die Lösung reagiert alkalisch, durch Kohlendioxyd wird der Kalk ausgefällt, wobei unveränderter Zucker zurückbleibt. Mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorcalcium geht der Zucker krystallisierende Verbindungen ein, welche namentlich bei der Runkelrübenzuckerfabrikation einen Verlust an Zucker herbeiführen. Viele Metalloxyde, welche in Wasser unlöslich sind, lösen sich in Zuckerlösung auf, auch verhindert der Zucker die Fällung mancher Metalloxyde durch Kali. So z. B. fällt aus einer mit vielem Zucker versetzten Lösung von Kupfersulfat Kali kein Kupferhydroxyd, sondern die Lösung färbt sich dunkelblau, es scheidet sich selbst beim Kochen erst nach längerer Zeit etwas Kupferoxydul aus. Kochende Salpetersäure verwandelt den Zucker in Oxalsäure.

Gewinnung des Rohrzuckers. Der Rohrzucker wird entweder aus Zuckerrohr oder aus Zuckerrüben gewonnen, der erstere heißt indischer Zucker, der andre Rübenzucker, beide sind aber identisch. Um den Zucker aus dem Zuckerrohr darzustellen, wird dieses nach ungefähr 15 monatlicher Vegetationszeit zwischen kannelierten Walzen ausgepreßt. Das Rohr enthält gegen 90 % Saft und in diesen 18 bis 20 Teile Zucker. Von diesen 18 % Zucker gelangen indessen höchstens 8 bis 10 % in den Handel, beinahe

die Hälfte desselben geht bei der mangelhaften Gewinnungsmethode verloren, gegen 6 % bleibeu allein in dem Rohr zurück. Das ausgeprefste Stroh, die Bagasse, wird als Brennmaterial, an welchem in den Kolonien Mangel ist, verwendet, der Saft fliefst von der Presse sofort in einen Kessel, in welchem er mit einem kleinen Zusatz von Kalk, um die Pflanzensäuren unschädlich zu machen, eingekocht wird. Der Saft wird aus dem ersten in einen folgenden und dritten Kessel gefüllt, bis er die nötige Konzentration besitzt, dann wird er in hölzerne Kasten oder Fässer gefüllt und durch Abkühlen zum Krystallisieren gebracht. Nach einigen Tagen läfst man den zwischen dem Zucker sich befindenden Sirup ablaufen. Derselbe, Melasse, wird zum Teil zur Fabrikation von Rum verwendet. Der Rohrzucker, Moscovade, bildet eine braune oder gelbe, krümelige Masse, welche meist in Europa gereinigt, raffiniert wird. Diese Operation ist mit dem Raffinieren des Rübenzuckers gleich und wird weiter unten besprochen.

Rübenzucker. Auf den Zuckergehalt der Runkelrübe machte zuerst Marggraf in Berlin 1747 aufmerksam, er gewann aus den Rüben 6 % Zucker. Nach vielen vergeblichen Versuchen, diesen Zuckergehalt der Rüben im grofsen auszubeuten, gelang es erst in den zwanziger Jahren vorigen Jahrhunderts, die Rübenzuckerindustrie mit günstigem Erfolge zu betreiben und aus den Rüben einen Zucker von untadelhafter Beschaffenheit herzustellen. Die Zuckerrübe besteht aus durchschnittlich: 83 % Wasser, 11 % Zucker, 0,8 % Holzfaser und 5,2 % eiweifsartigen Stoffen und Salzen. Im allgemeinen enthält die Rübe 1,5 % feste Substanz und 98,5 % Saft, von welchem aber höchstens 90 % durch Auspressen gewonnen werden können. Um den Saft der Rübe zu gewinnen, wird dieselbe gewaschen und auf einer Reibe zerkleinert, welche im wesentlichen aus einem rotierenden Zylinder besteht, dessen Peripherie mit Sägeblättern besetzt ist. Der dadurch erhaltene Brei, welcher bisweilen noch mit Wasser, das auf die Reibe fliefst, verdünnt wird, wird in Tücher von grober Wolle eingeschlagen und durch eine hydraulische Presse ausgeprefst. Der Prefsrückstand, die Prefslinge, dienen als Viehfutter. In neuerer Zeit wird der Saft auch durch Centrifugalapparate von der Zellsubstanz getrennt. Diese sind zylindrische Gefäfse, deren Mantel aus dünnem Drahtgeflecht besteht, und welche mit sehr grofser Geschwindigkeit um ihre Achse rotieren. Bringt man den dünnen Rübenbrei in diese Gefäfse während ihrer Rotation, so legt sich der Brei der inneren Fläche dicht an, der Saft geht durch das Drahtgeflecht, während die Zellsubstanz zurückbleibt.

Der Zuckersaft wird nun geläutert, indem er mit einem kleinen Zusatz von Kalkmilch gekocht wird. Hierdurch werden die Säuren und die eiweifsartigen Stoffe unlöslich gemacht und durch Filtrieren durch etwas Knochenkohle entfernt. Der auf diese Weise einigermafsen geklärte Saft wird unter Zusatz von Blut (früher Eiweifs) und feiner Knochenkohle nochmals gekocht und durch die sogenannten Taylorschen Filter gegossen. Diese sind leinene Säcke, welche in einem hölzernen, mit Kupfer ausgeschlagenen Kasten hängen. Um den zwar klaren, aber noch etwas bräunlichen Zuckersaft zu entfärben, treibt man denselben durch eine dicke Schicht gekörnter Knochenkohle, welche den Farbstoff vollständig zurückhält und einen farblosen, klaren Sirup, den

Klärsel liefert. Die unwirksam gewordenen Kohlen werden, um sie wieder zu beleben, mit Wasser ausgewaschen, dann auf einen Haufen geworfen sich selbst überlassen; es tritt eine Art Gärung ein, wodurch der Farbstoff zerstört wird. Nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser und Glühen in eisernen Zylindern erlangen die Kohlen ihre volle Wirksamkeit wieder. Der entfärbte Saft wird sofort im luftverdünnten Raume, in sogen. Vakuumpfannen, eingedampft. Es sind dieses grofse, fast kugelförmige Kessel von Kupfer, aus welchen die Luft durch eine Luftpumpe entfernt wird. Das Erhitzen geschieht durch Wasserdampf, welcher durch schlangenförmig gewundene Röhren durch die Zuckerlösung geleitet wird. Die Wasserdämpfe werden durch die Luftpumpe ebenfalls aus dem Kessel entfernt und in einem eigenen Behälter durch kaltes Wasser kondensiert. Das Einkochen des Safts geschieht in den Vakuumapparaten bei einer Temperatur von 50 bis 55 ^{0} und wird so lange fortgesetzt, bis sich beim Erkalten Zucker ausscheidet.

Der Zucker kommt in zwei wesentlich verschiedenen Formen in den Handel, entweder als krystallisierter Zucker, Kandiszucker, oder als krystallinischer, Hutzucker. Um ersteren zu erhalten, wird das weniger stark eingedampfte Klärsel in kupfernen Gefäfsen, welche mit Fäden durchzogen sind, langsam abgekühlt. Es scheidet sich der Zucker nach der Farbe des angewendeten Klärsels in braunen, gelben oder farblosen Krystallen aus und setzt sich an den Fäden und den Gefäfswänden an. Die Mutterlauge, der Sirup, wird abgegossen, und die Krystalle bei künstlicher Wärme getrocknet. Soll Hutzucker erhalten werden, so läfst man das stark eingedampfte Klärsel in eine Pfanne laufen, worin es durch indirekten Wasserdampf erwärmt wird, und füllt es dann in Formen von Ton oder lackiertem Eisenblech. Die unten befindliche Öffnung der Form wird verstopft, und man läfst die konzentrierte Zuckerlösung in den Formen langsam erkalten; sie erstarrt zu einer krystallinischen Masse, die zwischen ihren einzelnen kleinen Teilchen noch Sirup enthält. Nach dem Fortnehmen des Stöpsels fliefst der Sirup in ein untergestelltes Gefäfs, die Potte, oder in einen grofsen Kasten. Dieser stets braun gefärbte Sirup führt den Namen grüner Sirup. Nachdem derselbe so viel als möglich abgetropft ist, wird der letzte Rest durch das Decken entfernt. Dieses besteht darin, dafs man oben auf den Zucker eine konzentrierte, farblose Zuckerlösung giefst, welche den gefärbten Sirup verdrängt. Ist auch dieser abgetropft, so werden die Zuckerbrode aus ihren Formen entfernt, auf die breitere Basis gestellt und in einem luftigen Raume getrocknet. Dieses erste Produkt heifst Raffinade, aus dem davon resultierenden Sirup wird durch ferneres Einkochen bei einer ähnlichen Behandlung ein zweites Produkt, Melis, erhalten, aus dessen Sirup ein drittes Produkt, Lumpenzucker, und aus dessen Sirup noch ein viertes Produkt, der Farinzucker gewonnen wird. Der von diesem abfliefsende Sirup, Melasse, ist braun und enthält alle in dem Rübensafte enthaltenen Salze, schmeckt deshalb salzig, kommt als gewöhnlicher Sirup in den Handel und wird meist zur Alkoholbereitung verwendet.

Um das Decken des Zuckers in kürzester Zeit zu bewerkstelligen, wendet man neuerdings die sog. Nutschapparate an, d. h. man stellt die

pitze der gefüllten Form in konische Ansätze, welche sich auf einem kupfernen ohr befinden. Dieses wird luftleer gepumpt, und so der Sirup oder die als eckmittel angewendete Zuckerlösung infolge des Luftdrucks durch den Zucker etrieben.

Traubenzucker $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. Derselbe findet sich in dem Safte ieler Früchte: der Trauben, Feigen, Birnen, Pflaumen, Kirschen u. s. w., rner im Honig, im diabetischen Harn und einigen andern tierischen Flüssig- eiten. Der Zuckergehalt der Obstsorten ist sehr verschieden, es enthalten im urchschnitt an Zucker:

Pfirsiche . .	1,6 %	Birnen . . .	7,5 %
Aprikosen . .	1,8 %	Äpfel . . .	8,4 %
Himbeeren . .	4,0 %	Sauerkirschen .	8,7 %
Erdbeeren . .	5,7 %	Maulbeeren . .	9,2 %
Johannisbeeren	6,1 %	Süfskirschen .	10,6 %
Stachelbeeren .	7,5 %	Trauben . . .	14,9 %

Der Traubenzucker kann künstlich dargestellt werden durch Einwirkung erdünnter Säuren oder Diastase auf Rohrzucker, Stärkemehl und Gummi, urch Behandeln der Cellulose mit verdünnten Säuren. Derselbe entsteht auch ei Zersetzungen gewisser organischer Verbindungen.

Der Traubenzucker läfst sich aus Rosinen gewinnen, in sehr bedeutender lenge wird derselbe aus Stärkemehl oder Sägespänen dargestellt. Man kocht tärkemehl mehrere Stunden in verdünnter Schwefelsäure (1 %) durch ein- eleitete Wasserdämpfe, neutralisiert mit Kreide, filtriert vom ausgeschiedenen ips und dampft ein. Aus dem konz. Sirup setzt sich der Zucker in körnig- rümeligen Massen ab. Dieser Zucker findet zur Bereitung des Biers und ünstlicher Weine, sowie zur Vermehrung des Zuckergehalts des Mosts eine usgedehnte Anwendung.

Der Traubenzucker krystallisiert nicht, er bildet körnige, blumenkohlartige lassen, löst sich sehr leicht in Wasser, ebenso in kochendem, schwerer in eifsem und fast gar nicht in kaltem Alkohol. Die Lösung schmeckt viel eniger süfs als Rohrzuckerlösung. Beim Erwärmen auf 100° verliert er as Krystallwasser und schmilzt bei dieser Temperatur; bei 140° geht er nter Verlust von Wasser in Karamel über. Erhitzt man Traubenzucker- ösung mit Kali oder Kalk, so bräunt sich dieselbe und wird schliefslich ganz chwarz. Der Traubenzucker oxydiert sich leicht und wirkt deshalb reduzierend; ine mit Kali und Traubenzucker versetzte Lösung von Kupfersulfat scheidet eim Erwärmen Kupferoxydul aus. Diese Wirkung des Traubenzuckers kann azu dienen, denselben neben Rohrzucker zu entdecken, welcher eine alkalische Kupferlösung unverändert läfst. Auch läfst sich aus der Menge des reduzierten Kupfersalzes auf den Zuckergehalt einer Lösung schliefsen. Mit Basen (Kalk, Baryt) geht der Traubenzucker ähnliche Verbindungen ein, wie der Rohrzucker. n Berührung mit Hefe wird derselbe in Gärung versetzt, er zerfällt und bildet ls Hauptprodukte Kohlendioxyd und Alkohol: geistige Gärung. Ist die Traubenzuckerlösung alkalisch, und ist das Ferment fauler Käse, so geht der Zucker in Milchsäure und schliefslich in Buttersäure über.

Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Derselbe findet sich nur in der Milch der Säugetiere. Um ihn aus derselben darzustellen, scheidet man durch Labmagen zuerst den Käsestoff aus und verdunstet bei mäfsiger Wärme die klar abgegossene Flüssigkeit, die Molken, bis zu einem dicken Sirup. Aus demselben scheiden sich nach längerem Stehen an einem kühlen Orte harte, durchscheinende Krystallkrusten von Milchzucker aus. Man reinigt den Milchzucker durch Umkrystallisieren aus heifsem Wasser. Derselbe bildet harte, rhombische Krystalle, löst sich in Wasser leicht und schmeckt schwach süfs. Bei 130° verliert er das Krystallwasser ohne zu schmelzen; bei 170° bräunt er sich, bildet Karamel und schmilzt bei 200°. Durch Hefe wird derselbe nur schwierig in Gärung versetzt, aber unter dem Einflufs von Käsestoff geht er in Milchsäure über, worauf das Sauerwerden der Milch beruht.

Aufser den genannten kommen namentlich im Pflanzenreiche noch mehrere Zuckerarten vor, welche aber entweder mit dem Rohrzucker oder mit dem Traubenzucker in chemischer Beziehung Ähnlichkeit haben und nur von geringer Bedeutung sind.

Stärkemehl $C_6H_{10}O_5$.

Das Stärkemehl (Amylum) kommt im Pflanzenreiche sehr verbreitet vor, es findet sich in den Zellen der Pflanzen in rundlichen Körnern von verschiedener Form und Gröfse. Reich an Stärkemehl sind die Samen der Cerealien und Hülsenfrüchte, die Kastanien, das Obst, die Knollen der Kartoffeln und anderer Pflanzen, das Mark einiger Palmen u. s. w. Unter dem Mikroskope erscheint die Stärke im allgemeinen als rundliche Körnchen, welche aus konzentrischen Schichten bestehen. Die Gröfse der Stärkemehlkörnchen schwankt zwischen 0,004 bis 0,20 mm. Der Durchmesser der Stärke von Kartoffeln ist 0,185 mm, von Erbsen, Bohnen, Weizen, Mais 0,05 mm und von Runkelrübensamen 0,004 mm. Die Stärke ist weifs, geruch- und geschmacklos, hat das G. 1,53, fühlt sich weich und zart an und ist in Wasser und in Alkohol unlöslich. In Wasser von 70° schwillt sie stark auf und bildet, ohne sich zu lösen, Kleister. Derselbe wird wie die Stärke selbst von Jod intensiv blau gefärbt, die blaue Farbe verschwindet beim Erwärmen der Flüssigkeit, kehrt aber beim Erkalten wieder. Bei anhaltendem Kochen löst sich die Stärke in Wasser auf, erleidet aber dabei Zersetzung. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert sich die Stärke nicht, beim Erwärmen auf 110° verliert sie gegen 15% hygroskopisches Wasser, welches sie bei längerem Liegen an feuchter Luft wieder aufnimmt; bei etwa 160 bis 200° wird sie in Dextrin verwandelt und ist nun in Wasser löslich.

Gewonnen wird Stärke bei uns fast nur aus Kartoffeln und Weizen: erstere enthalten 16—20%, letzterer 60% Stärkemehl; auch aus Reis, welcher gegen 85% enthält, stellt man Stärke dar. Um aus Kartoffeln Stärke zu gewinnen, werden dieselben zerrieben, wodurch die Zellen, welche die Stärke enthalten, zerreifsen. Der dünne Brei wird in geneigt liegenden, um ihre Achse drehbaren Zylindersieben mit Hilfe von Bürsten und auffliefsendem Wasser ausgewaschen. Die Stärke geht durch die Maschen des Drahtnetzes,

während die Zellfaser zurückbleibt, und fließt mit dem Wasser in große Bottiche, worin sich dieselbe bald in dichter, fester Schicht zu Boden setzt. Die obere Schicht ist grau und wird als Viehfutter oder zur Branntweinbrennerei verbraucht, die untere, weiße Schicht wird auf Gipsplatten getrocknet, wobei die Stärke in basaltartige Säulchen zerspringt.

Bei der Gewinnung der Stärke aus Weizen ist Rücksicht zu nehmen auf den in demselben enthaltenen Kleber, eine stickstoffhaltige Substanz, welche die Stärke etwas grau färbt. Der Weizen wird in Wasser einige Zeit eingeweicht, bis sich die Körner zwischen den Fingern zerdrücken lassen, dann wird derselbe unter Wasser in leinenen Säcken ausgetreten, wobei die Hülsen in den Säcken zurückbleiben, während die Stärke mit dem Wasser fortgespült wird. Man läßt dieselbe einige Zeit stehen, es bildet sich eine Art Gärungsprozeß, und infolge dessen entsteht Milchsäure und Essigsäure, welche den Kleber lösen. Das überstehende, saure Wasser wird wiederholt durch neues ersetzt, und schließlich die Stärke getrocknet. In neuerer Zeit wendet man ein anderes Verfahren zur Gewinnung der Weizenstärke an. Hiernach wird Weizenmehl mit Wasser zu einem Teig angerührt und dieser unter Wasserzufluß auf Sieben geknetet. Der Kleber bleibt zurück und wird, mit Mehl angerührt, zu Suppennudeln u. s. w. verarbeitet. Man kann dieses Verfahren im kleinen zur Darstellung des Klebers anwenden. Man rührt einige Löffel voll frisches Weizenmehl mit Wasser zu einem dicken Brei an und knetet denselben, in ein seidenes Beuteltuch gebunden, unter Wasser vorsichtig aus. Die Stärke geht durch das Tuch, der Kleber bleibt als eine gummiartige, elastische Masse zurück.

Die Stärke dient zu Backwaren, zum Steifen der Wäsche, zur Appretur der Zeuge, zum Verdicken der Farbe in der Druckerei, zum Leimen des Papiers und als Kleister zum Kleben, ferner zur Darstellung des Dextrins und Stärkezuckers.

Als eine besondere Sorte Stärke kommt noch in den Handel das Arrowroot, welches aus den Wurzelsprossen von Maranta indica, einer in Westindien wachsenden Cannacee gewonnen und namentlich zu Suppen verwendet wird. Aus dem Mark der Sagopalme stellt man den Sago her. Die Stämme werden gespalten, das Mark herausgenommen, und die daraus dargestellte Stärke feucht durch Metallsiebe gerieben und dadurch gekörnt. Die Körner werden auf einer heißen Platte getrocknet und dadurch zum Teil in Kleister verwandelt. Dieselben behalten beim Kochen mit Wasser ihre rundliche Gestalt und quellen stark auf. Ein großer Teil des im Handel vorkommenden Sagos wird aus Kartoffelstärke gefertigt und bisweilen durch Zusatz unschädlicher Substanzen gefärbt.

In einigen Pflanzen finden sich dem Stärkemehl isomere und in ihren Eigenschaften ähnliche Substanzen: das Inulin und Lichenin. Ersteres findet sich in den Knollen von Inula Helenium, Helianthus, Dahlia. Es wird durch Auskochen der Knollen in Wasser erhalten, beim Abkühlen scheidet es sich als feines Pulver aus. Es ist also in heißem Wasser löslich, in kaltem unlöslich, es bildet keinen Kleister, durch Jod wird es nicht gebläut. Lichenin (Moosstärke) kommt in einigen Flechten, besonders im isländischen Moos

(Cetraria) vor. Beim Auskochen mit Wasser erhält man es als gallertartige Masse, welche durch Jod gelb gefärbt wird und beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker übergeht.

Dextrin (Stärkegummi, Leiokom) $C_6H_{10}O_5$ ist eine dem arabischen Gummi ähnliche Substanz, welche aus Stärke auf verschiedene Weise dargestellt werden kann. Wird Stärke auf etwa 200° erhitzt, so verwandelt sich dieselbe in Dextrin (Röstgummi). Dasselbe ist aber braun und deshalb zu vielen Anwendungen unbrauchbar. Von weifser Farbe erhält man es, wenn man Stärke mit sehr verdünnter Salpetersäure besprengt und auf 80° erhitzt. Es ist farblos oder etwas gelblich gefärbt, in Wasser zu einer dicken, sirupartigen Flüssigkeit löslich. Aus der Auflösung wird es durch Alkohol gefällt, durch Jod rötlich gefärbt. Das Dextrin wird statt des arabischen Gummis als Klebmittel u. s. w. angewendet. Durch verdünnte Säuren geht es in Traubenzucker über. Wenn man Stärke mit sehr verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so verwandelt sich dieselbe erst in Dextrin, dann in Traubenzucker; dieselbe Umwandlung erfährt die Stärke auch durch Diastase. Diese ist ein eigentümlicher Stoff, welcher sich beim Keimen der Gerste (Malz) entwickelt und noch wenig bekannt ist. Setzt man Malzmehl zu einem dicken, steifen Kleisterbrei, so wird derselbe sehr bald dünnflüssig und schmeckt dann süfslich. In der Bierbrauerei und Branntweinbrennerei bewirkt man die Umwandlung der Stärke des Getreides oder der Kartoffeln in Zucker durch Gerstenmalz, also durch Diastase. Auch im Speichel ist ein Stoff enthalten, welcher die Stärke in Zucker verwandelt, weshalb das Brot bei längerem Kauen einen süfslichen Geschmack annimmt.

Gummi $C_6H_{10}O_5$.

Mit dem Namen Gummi bezeichnet man eine Anzahl Stoffe, welche mit kaltem Wassêr eine dickflüssige, klebrige Auflösung bilden oder in demselben nur stark aufquellen, in Alkohol aber unlöslich sind. Erstere sind die eigentlichen Gummi, Arabin, die letzteren nennt man Pflanzenschleim. Beide haben eine dem Dextrin und der Stärke isomere Zusammensetzung, sind geruch- und geschmacklos, werden aber durch verdünnte Säuren nicht in Zucker verwandelt.

Arabin findet sich im Safte vieler Pflanzen und quillt häufig aus der Rinde derselben aus. Es ist besonders reichlich in einigen Acaciaarten enthalten und unter dem Namen arabisches Gummi bekannt. Dasselbe bildet farblose oder gelbliche, glasige, durchsichtige Massen. Es löst sich in Wasser leicht auf, schmeckt fade und reagiert neutral. Aus der Auflösung wird es durch Alkohol gefällt. Es wird zum Kleben, Appretieren, zum Verdicken der Farben und ähnlichen Zwecken gebraucht. Das aus den Kirsch- und Pflaumenbäumen ausfliefsende Kirschgummi ist ein Gemenge von Pflanzenschleim mit Arabin.

Pflanzenschleim quillt im Wasser nur auf, ohne sich zu lösen, er macht das Wasser zähe. Der bekannteste dieser Pflanzenschleime ist der Tragant, der aus der Rinde mehrerer Astragalus-Arten quillt. In den Knollen der

Orchideen, im Caragheen, in der Althaeawurzel, im Leinsamen und den Quittenkörnern findet sich Pflanzenschleim in reichlicher Menge.

Viele Früchte und Wurzeln, z. B. Kirschen, Äpfel, Birnen, Rüben und andre enthalten eine Art Schleim, welcher beim Erkalten nach vorherigem Aufkochen zu einer Gallerte gesteht, er bildet Gelée. Man nennt diesen Körper Pflanzengallerte oder Pektin. Dasselbe bewirkt im Gemenge mit Zucker das Steifwerden der Fruchtsäfte.

Cellulose $C_6H_{10}O_5$.

Die Cellulose oder Holzfaser bildet die feste Wand der Pflanzenzellen. Sie ist meist und besonders im festen Holz von einer Schicht von ähnlicher Beschaffenheit überzogen, inkrustiert, ja bisweilen sind die Zellen fast ganz und gar damit erfüllt. Am reinsten findet sich dieselbe im Mark einiger Pflanzen, in der Baumwolle und in jungen Pflanzenteilen. Um reine Cellulose darzustellen, wendet man am besten Hollundermark, Leinen oder Baumwolle an, die man nacheinander mit Wasser und verdünnter Essigsäure, mit Alkohol und Äther auszieht. Die bei 100° getrocknete Substanz hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$.

Die Cellulose ist durchscheinend, weifs, amorph und je nach der Abstammung von verschiedener Festigkeit. Sie hat das G. 1,5, ist in Wasser, Alkohol, Äther und verdünnten Säuren unlöslich, in Kupferoxyd-Ammoniak löst sich dieselbe, wird aber aus dieser Auflösung durch Säuren in farblosen Flocken gefällt. In konz. kalter Schwefelsäure quillt die Cellulose auf, löst sich dann und wird durch Wasser aus der Lösung gefällt. Dieser Niederschlag wird durch Jod blau gefärbt, man nennt ihn deshalb Amyloid. Dieses Verhalten der Cellulose dient als Erkennungsmittel derselben unter dem Mikroskop. Man befeuchtet die Pflanzenschnitte zuerst mit konz. Schwefelsäure und dann mit Jodlösung. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt sich die Cellulose in Traubenzucker. Durch schmelzendes Ätzkali wird die Cellulose in Oxalsäure verwandelt.

Taucht man ungeleimtes Papier, welches als ziemlich reine Cellulose zu betrachten ist, 5 bis 15 Sekunden in Schwefelsäure vom G. 1,70 bei einer Temperatur unter 14°, so wird dasselbe in vegetabilisches Pergament verwandelt. Es wird in vielem Wasser und zuletzt in stark verdünntem Ammoniak ausgewaschen und zwischen Fliefspapier getrocknet. Dasselbe gleicht dem tierischen Pergament, ist sehr fest und läfst sich in vielen Fällen statt der tierischen Blase anwenden. Durch ein Gemisch aus Schwefelsäure und Salpetersäure wird die Cellulose in Trinitrocellulose, Schiefsbaumwolle $C_6H_7(NO_3)_3O_2$ verwandelt. Zur Herstellung derselben taucht man zerzupfte Baumwolle in ein kaltes Gemisch von gleichen Teilen englischer Schwefelsäure und Salpetersäure (G. 1,4) und läfst 10 Minuten einwirken. Dann wäscht man die Baumwolle mit vielem Wasser aus, bis sie blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet und trocknet sie an der Luft. Die Schiefsbaumwolle (auch Pyroxylin genannt) verbrennt bei Berührung mit einem glühenden Körper wie Schiefspulver, aber ohne Rauch und ohne Kohle zu hinterlassen. Sie wird als Ersatz für Schiefspulver angewendet, wirkt aber ungleich kräftiger und zersetzt sich oft bei

längerem Liegen, ohne äufsere Veranlassung. Das Pyroxylin ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in einem Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und Äther löst es sich zu einer zähen Flüssigkeit, Kollodium. Beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt es in Form einer feinen, durchsichtigen Haut zurück. Das Kollodium findet vorzugsweise in der Photographie eine ausgedehnte Anwendung.

Pyroxylin quillt in Essigäther, Aceton und andern Flüssigkeiten auf und gelatiniert. Durch Auspressen des Lösungsmittel erhält man eine plastische Gelatine, die man in jede beliebige Form bringen kann. Durch Pressen in dünne Tafeln und Zerschneiden derselben erhält man ein Gewehrpulver. Durch Gelatinieren des Pyroxylins in Nitroglycerin und teilweises Auspressen des Nitroglycerins erhält man Sprenggelatine, durch stärkeres Auspressen eine feste Masse, welche, in Blättchen zerschnitten, das rauchlose Schiefspulver bildet.

IV. Ätherische Öle und Harze.

Die ätherischen Öle sind im Pflanzenreich sehr verbreitete Körper, sie finden sich in allen stark riechenden Pflanzen. Es sind entweder für sich oder mit Wasserdämpfen flüchtige Flüssigkeiten, seltener bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper, die einen starken Geruch besitzen, sich in Wasser nicht oder schwer, in Alkohol oder Äther leicht lösen. Sie selbst lösen Fette, Phosphor, Schwefel und machen auf Papier einen Fettfleck, welcher nach einiger Zeit verschwindet. Man gewinnt dieselben aus den ölreichen Pflanzenteilen, indem man diese mit Wasser destilliert. Aus dem milchigen Destillat scheidet sich das Öl beim Stehen meist nach oben ab, während ein sehr kleiner Teil des Öls im Wasser gelöst bleibt und diesem seinen Geruch erteilt. Zur Trennung des Öls von dem zugleich überdestillierenden Wasser bedient man sich zweckmäfsig der Florentiner Flasche, Fig. 294. Das Destillat fliefst aus dem Kühler in die Flasche a, das Öl sammelt sich oben bei b an, und das Wasser fliefst beständig durch das Rohr c d ab. Einige ätherische Öle bleiben selbst bei 0° noch flüssig, man nennt sie Eläoptene, andre sind bei gewöhnlicher oder etwas niedriger Temperatur fest, man nennt sie Stearoptene, viele trennen sich bei 0° in einen festen flüssigen Körper, sie sind also Gemenge von beiden. Die bei gewöhnlicher Temperatur festen ätherischen Öle nennt man auch Kampferarten. Bei längerem Stehen an der Luft gehen die ätherischen Öle in harzartige Körper über, sie verharzen. Die meisten bestehen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, einige enthalten auch noch Sauerstoff.



Fig. 294.

Die ätherischen Öle dienen zum Auflösen der Harze, zum Verdünnen der Ölfarben und vorzugsweise zu Parfümerien.

Terpentinöl $C_{10}H_{16}$. Dasselbe kommt in vielen Nadelhölzern (Pinus-Arten) vor und wird aus dem Harze gewonnen, welches jene Bäume aus den

inschnitten in die Rinde absondern. Dieses Harz, Terpentin genannt, ist n Gemenge von Terpentinöl mit festen, harzigen Stoffen. Bei der Destillation s Harzes mit Wasser geht das Terpentinöl mit den Wasserdämpfen zugleich er und sammelt sich nach einiger Zeit als klares, durchsichtiges Öl auf der berfläche des Wassers an. Das Terpentinöl besitzt einen eigentümlichen eruch und einen brennenden Geschmack. Es ist in Wasser sehr wenig, in lkohol und in Äther in jedem Verhältnis löslich, hat das G. 0,86 und edet bei 160°. Die Dampfdichte beträgt 4,698. Es verbrennt mit leuchten-r, stark rufsender Flamme. Ein Gemenge von 4 Tl. Alkohol mit 1 Tl. erpentinöl brennt mit stark leuchtender, nicht rufsender Flamme und wurde üher in besonders konstruierten Lampen als Beleuchtungsmaterial unter dem amen Camphin oder Gasäther angewendet. Terpentinöl löst Phosphor, :hwefel, Fette, Harze und andere Stoffe. Durch längere Berührung mit Luft ird es dickflüssig und zähe und in diesem Zustande als Zachöl von den orzellanmalern angewendet. Schliefslich verharzt es durch Sauerstoffaufnahme.

Aus dem Terpentinöl lassen sich eine grofse Anzahl anderer Verbindungen ıd Zersetzungsprodukte herstellen.

Dem Terpentinöl isomer und in den chemischen Eigenschaften ähnlich sind:

Das Citronenöl, welches man durch Destillation der Citronenschalen mit 'asser erhält. Es hat das G. 0,85, siedet bei 173° und besitzt den charak-ristischen Geruch der Citronen.

Das Pomeranzenöl gewinnt man aus den Orangen, das Bergamott-. aus Citrus bergamia, das Nelkenöl aus Gewürznelken, Wachholderöl aus n Wachholderbeeren, das Copaivaöl aus Copaivabalsam.

Das Rosenöl wird besonders in Persien durch Destillation der Rosen-ätter mit Wasser erhalten. In der Kälte erstarrt es teilweise.

Kampfer $C_{10}H_{16}O$ findet sich im Holze von Laurus camphora, einem in ina und Japan einheimischen Strauche. Das Holz wird mit Wasser destilliert d der rohe Kampfer durch Sublimation gereinigt. Derselbe ist eine weifse, ırchscheinende, krystallinische, ziemlich weiche und zähe Masse, welche einen gentümlichen, durchdringenden Geruch besitzt, bei 175° schmilzt und bei 05° siedet. Seine Dampfdichte ist 5,32 und sein Volumengew. im festen Zu-inde 0,985. Der Kampfer löst sich in Alkohol, Äther, fetten und flüchtigen en, aber nicht in Wasser. Wirft man ein Stückchen Kampfer auf reines 'asser, so rotiert es auf demselben. Er verbrennt mit leuchtender Flamme. urch heifse Salpetersäure wird der Kampfer in Kampfersäure $C_{10}H_{16}O_4$, ırch Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung in Borneokampfer $C_{10}H_{18}O$ ıd Kampfinsäure $C_{10}H_{16}O_2$ verwandelt.

$$2C_{10}H_{16}O + H_2O = C_{10}H_{18}O + C_{10}H_{16}O_2$$

Der Kampfer steht also zum Borneokampfer in demselben Verhältnis wie ldehyd zu Alkohol.

Der **Borneokampfer** $C_{10}H_{18}O$ kommt im Holze von Dryobalanops cam-ıora auf Borneo vor, ist dem vorigen sehr ähnlich, schmilzt bei 198° und edet bei 212°. Durch Einwirkung warmer Salpetersäure werden ihm 2 Atome 'asserstoff entzogen, und er geht in gewöhnlichen Kampfer über.

Harze.

Die meisten ätherischen Öle werden bei längerer Berührung mit Luft dickflüssig, zähe, braun und zuletzt zu einem festen Körper. Derselbe Vorgang findet in der Natur statt; die Produkte solcher Veränderungen bilden die Harze. Dieselben werden von den Pflanzen meist zugleich mit ätherischen Ölen abgesondert. Sie sind dann noch weich, von honigartiger Konsistenz und werden mit dem Namen Balsame bezeichnet, oder sie enthalten Pflanzenschleim oder Gummi und bilden die Gummiharze. Die Harze werden von den ätherischen Ölen durch Destillation mit Wasser getrennt. Sie sind im allgemeinen harte, spröde, amorphe Körper von verschiedener Farbe, durchscheinend und meist ohne Geschmack und Geruch. In Wasser sind sie unlöslich, löslich in Alkohol, in fetten und ätherischen Ölen, einige auch in Äther. Bei höherer Temperatur schmelzen sie und zersetzen sich. Die meisten Harze verhalten sich in chemischer Beziehung wie Säuren, sie verbinden sich direkt mit Alkalien und bilden mit ihnen in Wasser lösliche, salzartige Verbindungen, die sich den Seifen ähnlich verhalten und deshalb auch wohl Harzseifen genannt werden. Die in der Natur vorkommenden Harze sind häufig Gemenge verschiedener Harze, welche sich bisweilen gar nicht oder schwer trennen lassen.

Die Harze werden in der Medizin, besonders aber zu Firnissen angewendet, indem man dieselben in einer geeigneten Flüssigkeit löst, auch die Harzseifen finden eine nützliche Verwendung.

Terpentin ist ein Gemenge von Terpentinöl mit Harz und fliefst aus der verletzten Rinde der Pinus-Arten, ist mehr oder weniger dickflüssig und zähe, farblos oder schwach braun gefärbt. Je nach seiner Abstammung kommt es in verschiedener Form und unter verschiedenen Namen im Handel vor: gemeiner und venetianischer Terpentin, Kanadabalsam u. s. w. Durch Destillation mit Wasser erhält man Terpentinöl und zurückbleibendes, weifses Pech, welches geschmolzen Kolophonium bildet. Gemeiner Terpentin gibt, in Töpfen geschmolzen, Schusterpech. Das Kolophonium enthält mehrere Säuren; behandelt man gepulvertes Kolophonium mit kaltem Alkohol, so löst sich ein Teil auf. Derselbe ist vorzugsweise Pininsäure, aus dem Rückstande löst heifser Alkohol Sylvinsäure. Beide sind isomer und haben die Zusammensetzung $C_{20}H_{30}O_2$, die Pininsäure ist amorph, die Sylvinsäure krystallisiert in farblosen Blättchen, die bei 140° schmelzen und mit Alkalien lösliche, mit alkalischen Erden und Metalloxyden unlösliche Salze bilden.

Dem Terpentin ähnliche Balsame, welche wegen ihres Wohlgeruchs Anwendung in der Parfümerie finden, sind der Perubalsam, der Storax, der Tolubalsam, das Benzoëharz.

Kopal stammt aus Rhus copalinum und Hymenaea-Arten und ist ein gelbliches, durchscheinendes, hartes Harz von muscheligem Bruch. Von Alkohol wird dasselbe gelöst, wenn man es vorher schmilzt. In Äther schwillt es auf und löst sich dann in Alkohol, die alkoholische Lösung wird als Firnis benutzt. Das Elemi- und Animeharz sowie das Drachenblut dienen zu gleichem Zweck.

Gummilack fliefst aus der durch den Stich der Coccus lacca verwundeten

Rinde einiger Ficus-, Croton- und Mimosa-Arten Ostindiens. Der noch an den Zweigen sitzende Lack heifst Stocklack, wird er abgelesen und durch Kochen mit schwacher Kalilauge eines Teils seines Farbstoffs beraubt, Körnerlack, geschmolzen, durch kleine Säcke geprefst und in dünne Tafeln ausgegossen heifst er Schellack. Letzterer ist braun, durchscheinend, leicht schmelzbar und löslich in Alkohol. Durch Chlor wird er gebleicht. Mit Terpentin und Mineralfarben, besonders Zinnober, zusammengeschmolzen, bildet er den Siegellack, in Alkohol gelöst den gewöhnlichen Firnis und die Tischlerpolitur.

Bernstein ist ein fossiles Harz, welches aus einer der Braunkohlenformation angehörenden Pinus-Art stammt. Er findet sich vorzugsweise an der preufsischen Ostseeküste, ist gelb oder gelbbraun, hart, glänzend, spröde und zeigt einen muscheligen Bruch. Durch Reiben wird er elektrisch. Er ist geruchlos, beim Reiben oder besser beim Erhitzen verbreitet er einen angenehmen Geruch. Bei 280° schmilzt er und zersetzt sich bei dieser Temperatur. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol und Äther schwer löslich. Nach dem Schmelzen löst er sich in Alkohol und Terpentinöl leicht und gibt einen guten Firnis. Der Bernstein besteht aus zwei verschiedenen Harzen, einem flüchtigen Öl und Bernsteinsäure.

Der Bernstein enthält oft Insekten, Blätter, Blüten und andre Teile von Pflanzen der Braunkohlenperiode eingeschlossen.

Kautschuk und Gutta percha sind den Harzen ähnliche Stoffe, die sich in den Milchsäften gewisser Pflanzen finden.

Kautschuk (Gummi elasticum) ist der eingetrocknete Milchsaft, welcher aus mehreren in Südamerika und Ostindien wachsenden Bäumen, Jatropha elastica, Ficus elastica, Hevea guyanensis und andern, ausfliefst. Kautschuk ist in dünnen Schichten durchsichtig, gelblichbraun und vollkommen elastisch. In der Kälte wird er hart, aber nicht spröde, beim Erwärmen weich und klebrig, und frische Schnittflächen haften dann aneinander. In Alkohol ist er unlöslich, durch Wasserdampf, Chlor, verdünnte Säuren und Alkalien wird er nicht verändert, weshalb er in chemischen Laboratorien zur Verbindung von Gasleitungsröhren angewendet wird. Sein G. ist 0,925. Er schmilzt bei ungefähr 200° zu einer dunklen, schmierigen Masse, die beim Erkalten nicht wieder fest wird, und brennt mit stark rufsender Flamme. In der Wärme läfst sich der Kautschuk mit Schwefel zusammenkneten, wodurch er seine Eigenschaften wesentlich ändert und dadurch zu vulkanisiertem Kautschuk wird. Am besten taucht man zu dem Zwecke Kautschuk in ein Gemisch von Chlorschwefel und Schwefelkohlenstoff. Er nimmt 10—15% Schwefel auf und wird dadurch selbst bei niedriger Temperatur elastisch, klebt nicht zusammen und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln des Kautschuks unlöslich. Bei der trocknen Destillation liefert der Kautschuk ein Öl, Kautschuköl, worin sich Kautschuk auflöst. Ebenso wirkt reiner Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Man benutzt den Kautschuk zur Darstellung wasserdichter Stoffe, Platten, Röhren. Durch Einkneten von mehr Schwefel (30—60%), Kreide, Schwerspat und andern Stoffen wird der Kautschuk in eine hornartige, schwarze Masse, Hartgummi, verwandelt, welche höchst politurfähig ist und sich zu Kämmen, Federhaltern und andern Gegenständen eignet. Diese

Masse wird durch Reiben stark elektrisch und deshalb zu Elektrophoren benutzt.

Gutta percha stammt aus dem Milchsafte von Isonandra gutta aus Indien und hat dem Kautschuk ähnliche Eigenschaften. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Gutta percha hart und wenig elastisch, erweicht bei 48° und läfst sich bei 60° in beliebige Formen bringen. Ihr G. ist 0,979. Sie löst sich in denselben Flüssigkeiten wie Kautschuk und wird zu Röhren für Pumpen und Wasserleitungen, zu Flaschen für Säuren, zu Matrizen in der Galvanoplastik u. s. w. angewendet.

V. Aromatische Verbindungen.

Eine Gruppe chemischer Verbindungen, welche sich zum Teil durch einen starken Geruch auszeichnen, fafst man unter dem Namen aromatische Verbindungen zusammen. Dieselben enthalten mindestens 6 At. Kohlenstoff und weichen in ihrer Konstitution von den übrigen Kohlenstoffverbindungen ab. Die einfachste hierher gehörige Verbindung ist das Benzol C_6H_6. Nach der Benzoltheorie von Kekulé nimmt man an, dafs die 6 At. Kohlenstoff derart miteinander verbunden sind, dafs 6 Verwandtschaftseinheiten frei bleiben und mit 6 At. Wasserstoff verbunden sind. Man denkt sich die 6 At. C ringförmig derart miteinander verbunden, dafs dieselben abwechselnd ein- und zweiwertig miteinander verkettet sind, wie nebenstehendes Schema zeigt:

```
      |
      C
     / \
  —C     C—
   ||    |
  —C     C—
     \ //
      C
      |
```

An jedem der 6 Atome C bleibt eine Verwandtschaftseinheit frei, welche im Benzol mit 1 At. H verbunden ist. Alle andern aromatischen Verbindungen leiten sich vom Benzolkern in der Weise ab, dafs die Atome H entweder einzeln oder alle durch andre einwertige Elemente oder Radikale ersetzt werden. Solche Derivate des Benzols C_6H_5H sind: Chlorbenzol C_6H_5Cl, Phenol $C_6H_5(OH)$, Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$, Amidobenzol $C_6H_5(NH_2)$, Methylbenzol $C_6H_5(CH_3)$, Benzoësäure $C_6H_5(CO_2H)$, Salicylsäure $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ und andre.

Benzol, $C_6H_6 = C_6H_5H$. Das Benzol wurde zuerst von Faraday in dem durch trockne Destillation fetter Öle erhaltenen Leuchtgase entdeckt, später fand es sich im Steinkohlenteer. Es entsteht beim Erhitzen von Benzoësäure mit Kalk:

$$C_7H_6O_2 + CaO = CaCO_3 + C_6H_6.$$

In grofser Menge wird dasselbe aus dem leichten Steinkohlenteeröl, d. h. aus der bei der Destillation des Steinkohlenteers zuerst übergehenden, auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit gewonnen. Diese wird der fraktionierten Destillation unterworfen, und das zwischen 80 und 85° Übergehende für sich aufgefangen. Es enthält vorzugsweise Benzol.

Das Benzol ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, hat das G.

0,89, erstarrt in der Kälte krystallinisch und siedet bei 82°. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Äther löslich. Es löst leicht Schwefel, Phosphor, Jod, Kautschuk, Harze und Fette, weshalb es — besonders das aus Steinkohlenteer gewonnene rohe Benzol — zum Entfernen von Fettflecken benutzt wird. Es brennt mit hell leuchtender, rufsender Flamme, und die Leuchtkraft des Leuchtgases beruht zum Teil auf der Anwesenheit der Benzoldämpfe. Durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure u. s. w. entstehen Substitutionsprodukte.

Nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$ entsteht durch Einwirkung von Benzol auf rauchende Salpetersäure. Das Nitrobenzol ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit vom G. 1,2, welche bei $+3^0$ erstarrt und bei 220^0 siedet. In Wasser ist es fast unlöslich, löst sich aber in Alkohol und Äther. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure verwandelt es sich in Dinitrobenzol $C_6H_4(NO_2)_2$. Wird das Nitrobenzol mit reduzierenden Substanzen — Zink und Salzsäure, Eisen und Essigsäure — behandelt, so geht es in Anilin über:

$$C_6H_5NO_2 + 6H = C_6H_5(NH_2) + 2H_2O.$$

Das Nitrobenzol wird in grofser Menge aus dem aus Steinkohlenteeröl gewonnenen Benzol dargestellt und wegen seines bittermandelartigen Geruchs zum Parfümieren der Seifen oder zur Darstellung des Anilins verwendet.

Im Steinkohlenteer finden sich aufser dem Benzol noch einige andere Kohlenwasserstoffe und namentlich die dem Benzol homologen Toluol C_7H_8 und Xylol C_8H_{10}, welche dem Benzol ähnlich sind und zur Darstellung der sog. Anilinfarben Verwendung finden.

Phenol, Phenylalkohol, Karbolsäure $C_6H_5(OH)$. Dasselbe ist von Runge 1834 im Steinkohlenteer entdeckt und kommt auch unter dem Namen Kreosot in den Handel, da es mit dem aus Buchenholz dargestellten und von Reichenbach entdeckten Kreosot identisch gehalten wurde.

Das Phenol wird durch fraktionierte Destillation des Steinkohlenteeröls erhalten, das bei 150^0 bis 180^0 Übergehende wird für sich aufgefangen, mit Kalilauge geschüttelt, und die dabei entstehende Verbindung von Kaliumphenol durch Salzsäure zerlegt. Durch Destillation über Chlorcalcium stellt man es im wasserfreien Zustande dar. Dasselbe krystallisiert in langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 42^0 und siedet bei 184^0. Es riecht eigentümlich, besitzt einen brennenden Geschmack und erzeugt auf der Haut weifse Flecke. Es brennt mit leuchtender Flamme, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich. Durch die geringste Menge Wasser wird es flüssig und färbt sich am Lichte braun. Phenol wirkt fäulniswidrig, ist für Pflanzen und Tiere ein heftiges Gift und wird als Desinfektionsmittel benutzt

Mit Alkalien bildet es Salze, welche wenig beständig sind. Unter den Substitutionsprodukten ist das wichtigste.

Trinitrophenol, Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$. Dasselbe findet sich unter den Oxydationsprodukten vieler organischer Körper durch Salpetersäure: des Indigos, der Seide, der Aloë, des Perubalsams u. s. w. Am besten stellt man dasselbe dar durch anhaltendes Erwärmen von Phenol mit überschüssiger

konzentrierter Salpetersäure. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung in gelben, glänzenden Schuppen, welche durch Umkrystallisieren aus heifser Lösung gereinigt werden. Die Pikrinsäure schmilzt beim Erhitzen und ist in höherer Temperatur flüchtig. Sie schmeckt sehr bitter, ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser, in Alkohol und Äther leicht löslich. Sie bildet gelbe, krystallisierbare Salze, Pikrate, welche beim Erhitzen explodieren. Die Säure sowie ihre Salze werden zum Gelbfärben der Seide und Wolle benutzt. Taucht man weifse Seide in eine Auflösung der Säure, so wird dieselbe sehr schön gelb gefärbt.

Salicylsäure $C_7 H_6 O_3 = C_6 H_4 (CO_2H)OH$. In der Weidenrinde ist ein krystallisierbarer Stoff Salicin enthalten, welcher mit schmelzendem Ätzkali unter Entwicklung von Wasserstoff Oxalsäure und eine eigentümliche Säure bildet, welche man Salicylsäure genannt hat. Dieselbe ist in der Blüte von Spiraea Ulmaria und im Öl von Gaultheria procumbens enthalten und wird künstlich aus Phenol dargestellt. Konz. Ätznatronlösung wird mit Phenol zur Trockne verdampft und das hierbei zurückbleibende Natriumphenolat $C_6 H_5 ONa$ unter Überleiten von CO_2 auf 170° bis 200° erhitzt, wobei Natriumsalicylat und Phenol entsteht:

$$2 C_6 H_5 ONa + CO_2 = C_7 H_4 Na_2 O_3 + C_6 H_5 OH.$$

Letzteres destilliert über, ersteres wird in warmem Wasser gelöst und mit HCl zersetzt. Die sich ausscheidende Salicylsäure wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt.

Die Salicylsäure bildet lange, weifse Nadeln, welche bei 156° schmelzen, bei vorsichtigem Erhitzen sublimieren, sich in Wasser schwer ($^1/_{1000}$), in Alkohol leicht lösen. Bei starkem Erhitzen zerfällt sie in Phenol und CO_2. Die Säure sowie ihre Salze finden als Antiseptikum und in der Medizin Verwendung.

Benzoësäure $C_7 H_6 O_2 = C_6 H_5(CO_2H)$ ist schon seit Anfang des siebzehnten Jahrhunderts bekannt. Sie findet sich im Benzoëharz (von Styrax Benzoïn auf den Sundainseln), einigen andern Harzen und im Bibergeil. Künstlich läfst sich dieselbe durch Oxydation des Bittermandelöls erhalten, auch entsteht sie bei einigen andern chemischen Prozessen. Dargestellt wird dieselbe aus Benzoëharz. Man erhitzt dasselbe in einem eisernen Topf, über welchen ein mit vielen Löchern versehenes Stück Papier gebunden ist. Darüber stürzt man eine hohe, kegelförmige Tüte von Pappe oder Papier. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert die Benzoësäure, ihre Dämpfe durchdringen die Löcher des Papiers und setzen sich in der Tüte in glänzenden Krystallschuppen ab.

Die Benzoësäure bildet grofse, weifse, undurchsichtige Blätter oder Nadeln, schmeckt und reagiert schwach sauer, riecht eigentümlich vanilleartig, schmilzt bei 120° und siedet bei 250°. Schon etwas über 100° fängt sie an sich zu verflüchtigen und bildet Dämpfe, welche zum Husten reizen. In kaltem Wasser ist sie sehr schwer, in warmem Wasser, in Alkohol und Äther leicht löslich. Der Dampf der Benzoësäure zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Benzol $C_6 H_6$ und Kohlendioxyd. Bei der trocknen Destillation mit überschüssigem Kalk entstehen dieselben Produkte. Durch

-irkung von Chlor, Brom und starker Salpetersäure entstehen Substitutions-
akte.

Beim Durchgang durch den menschlichen Körper verwandelt sich die
oësäure in Hippursäure, welche im Harn ausgeschieden wird.

Die Benzoësäure bildet mit den meisten Basen in Wasser und Alkohol
he Salze, von denen das Barym-, Blei- und Silbersalz aus heifser Lösung
rlmutterglänzenden Blättern krystallisiert erhalten werden.

Bittermandelöl, Benzaldehyd $C_7H_6O. = C_6H_5(COH)$. Dasselbe ent-
durch eine eigentümliche Zersetzung des Amygdalins, eines in den
ren Mandeln enthaltenen Stoffs. Übergiefst man zerstofsene, bittere Mandeln,
he durch Pressen von dem in ihnen enthaltenen fetten Öl befreit sind, mit
ser und destilliert nach einiger Zeit, so scheidet sich aus dem Destillat,
hes stark nach Blausäure riecht, ein schwerer, ölartiger Körper, Bitter-
delöl C_7H_6O, ab. Die bitteren Mandeln enthalten nicht Blausäure oder
ermandelöl fertig gebildet, sondern diese nebst Zucker entstehen erst beim
rgiefsen mit Wasser aus Amygdalin unter dem Einflusse eines ebenfalls in
bitteren Mandeln enthaltenen Stoffs, den man Emulsin genannt hat:

$$\underset{\text{Amygdalin.}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Bittermandelöl.}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure.}}{CNH} + \underset{\text{Zucker.}}{2C_6H_{12}O_6}.$$

Die Samenkerne und Blätter vieler Prunus- und Amygdalus-Arten liefern
selben Produkte, da sie Amygdalin enthalten. Um das bei der Destillation
ltene Öl von anhaftender Blausäure zu befreien, wird es mit Ätzkalk und
enchlorür geschüttelt, und das Öl mit einer Pipette von der übrigen Flüssig-
getrennt.

Das Bittermandelöl ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit,
n G. 1,06 ist. Es besitzt einen angenehmen Geruch und brennenden
chmack, siedet bei 180°, löst sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol
Äther. Wird der Dampf von Bittermandelöl durch ein glühendes Rohr
itet, so entsteht Benzol und Kohlenoxydgas:

$$C_7H_6O = C_6H_6 + CO.$$

Unter dem Einflusse von Luft und Licht oxydiert sich dasselbe zu Benzoë-
e, auch durch Oxydationsmittel geht es in diese Säure über:

$$C_7H_6O + O = C_7H_6O_2.$$

Mit zweifach schwefligsauren Alkalien geht es krystallisierbare Verbindungen
auch mit Ammoniak verbindet es sich direkt. Das hierhergehörige **Anilin**
idobenzol, Phenylamin $C_6H_5NH_2$ ist in anderm Zusammenhange
den Alkaloiden zu besprechen.

Gallussäure, Trioxybenzoësäure $C_7H_6O_5 = C_6H_2(OH)_3CO_2H$.
se Säure findet sich in geringer Menge in den Galläpfeln, in gröfserer im
i-Divi (Früchte von Caesalpina coriaria), im Sumach, in den Mangokörnern
in den Blättern der Bärentraube u. s. w. Man stellt sie dar durch Kochen
Tannin, mit verdünnten Säuren:

$$C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2C_7H_6O_5.$$

e Gallussäure krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln, ist geruchlos und
meckt schwach sauer. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht

löslich, bei 100° verliert sie das Krystallwasser, bei 210° zersetzt sie sich in Kohlendioxyd und Pyrogallussäure:

$$C_7H_6O_5 = C_6H_6O_3 + CO_2.$$

Die Lösung der Gallussäure fällt die Leimlösung nicht, gibt mit Eisenoxydlösung einen blauen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit löst, wobei die Lösung entfärbt wird. Sie reduziert die Gold- und Silberlösungen zu Metall. Mit Basen bildet sie sehr wenig beständige Salze.

Pyrogallussäure $C_6H_6O_3 = C_6H_3(OH)_3$ wird dargestellt, indem man scharfgetrocknete Gallussäure mit dem doppelten Gewicht Bimsteinpulver in einer Retorte im Ölbade auf 215° erhitzt. Dabei sublimiert die Pyrogallussäure und setzt sich im Halse der Retorte in blendend weifsen, langen Blättchen ab. Diese schmecken bitter, röten Lackmus nicht, lösen sich leicht in Wasser, schmelzen bei 115° und sieden bei 210°. Erhitzt man Pyrogallussäure rasch über diese Temperatur, so zersetzt sie sich. Die trockne Säure hält sich an der Luft unverändert, die Auflösung in Wasser, namentlich bei Gegenwart von Alkali, absorbiert rasch Sauerstoff und färbt sich dabei braun. Die Gold- und Silberlösungen werden durch Pyrogallussäure sofort reduziert, sie wird deshalb in der Photographie in grofser Menge angewendet. Eine alkalische Lösung der Pyrogallussäure kann wegen ihrer grofsen Neigung, Sauerstoff zu absorbieren, zur Bestimmung des Sauerstoffs der Luft dienen.

In Gelbholz, Morus tinctoria, findet sich eine eigentümliche Gerbsäure, Moringerbsäure, welche eine gelbe Farbe besitzt, in der Chinarinde findet sich Chinagerbsäure, in der Kaffeebohne Kaffeegerbsäure, in dem Catechu, einem braunen Extrakt aus dem Holze von Acacia Catechu, die Catechugerbsäure und in andren Pflanzen noch andre Gerbsäuren, welche in der Gerberei und Färberei angewendet werden.

Gerbsäure. Die Blätter, das Holz, die Rinde, die Früchte und eigentümliche Gebilde sehr vieler Pflanzen werden schon seit langer Zeit als Gerbmaterialien benutzt. Dieselben enthalten Gerbstoff oder Gerbsäuren. Diese reagieren sauer, schmecken adstringierend, geben mit Eisensalzen einen grünen oder blauschwarzen Niederschlag, fällen leim- und eiweifsartige Stoffe und bilden mit tierischer Haut Leder. Die verschiedenen Pflanzenfamilien enthalten verschiedene Gerbsäuren und man benennt dieselben nach der Pflanze, aus der sie stammen. Die bekannteste und am häufigsten vorkommende ist die

Eichengerbsäure, Tannin, Digallussäure $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$. Dieselbe findet sich in der Eichenrinde, besonders aber in den Galläpfeln (Auswüchsen an den Blattstielen von Quercus infectoria, veranlafst durch das Einlegen von Eiern einer Gallwespe, Cynips), in den chinesischen Galläpfeln, in den Blättern von Sumach (Rhus coriaria). Man stellt die Säure dar aus Galläpfeln. Diese werden sehr fein pulverisiert und mit alkohol- und wasserhaltigem Äther ausgezogen. Die Flüssigkeit trennt sich in 2 Schichten, die untere, dickflüssige ist eine konz. Lösung von Gerbsäure in Wasser, die obere Äther mit Alkohol und wenig Gerbsäure. Die untere Schicht wird im Wasserbade verdampft, und es hinterbleibt die Gerbsäure als hellgraues oder hellgelbliches Pulver oder als amorphe, poröse, glänzende Masse. Sie besitzt keinen Geruch,

schmeckt adstringierend, reagiert sauer und löst sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol, in wasserfreiem Äther ist sie unlöslich. Aus der Auflösung in Wasser wird sie durch Kochsalz, Chlorkalium, Schwefelsäure, Salzsäure, aber nicht durch Essigsäure ausgeschieden.

Bei Abschlufs der Luft hält sich die wäfsrige Lösung gut, bei Luftzutritt färbt sie sich braun, und es bildet sich Gallussäure. Mit Eisenoxydulsalzen bleibt die luftfreie Gerbsäurelösung unverändert, beim Zutritt der Luft, besonders beim Schütteln, färbt sich die Flüssigkeit blau bis schwarz. Mit Eisenoxydlösung bildet sich sogleich ein blauschwarzer Niederschlag, der in der Lösung suspendiert bleibt. Diese Flüssigkeit, mit Gummi verdickt, bildet unsere gewöhnliche Galläpfeltinte. Zur Bereitung derselben zieht man 50 Tl. pulverisierte Galläpfel mit 200 Tln. Wasser 10 Tage lang unter häufigem Umrühren aus, filtriert und setzt 8 Tl. Eisenvitriol und 7 Tl. arabisches Gummi zu. Etwas Salicylsäure verhindert die Schimmelbildung. Diese Tinte dunkelt nach, da erst bei Zutritt der Luft sich aus dem Eisenoxydulsalz die Eisenoxydverbindung bildet. Die Gerbsäurelösung bildet mit Eiweifs und Leimlösung einen weifsen, käsigen Niederschlag; taucht man ein Stück frische, tierische Haut in die Lösung, so wird die Säure von derselben völlig aufgenommen, und diese wird dadurch biegsam und haltbar, sie wird zu Leder. In chemischen Laboratorien gebraucht man als Reagens einen Auszug von gepulverten Galläpfeln mit Alkohol, eine Galläpfeltinktur, die sich besser hält, als eine Auflösung von Gerbsäure in Wasser.

Die Gerbsäure verbindet sich mit Basen zu wenig charakteristischen Salzen; die der Alkalien sind in Wasser löslich, verändern sich aber bei Luftzutritt rasch; mit alkalischen Erden bildet sie unlösliche Verbindungen.

Wird Gerbsäure für sich erhitzt, so schmilzt sie bei 200° und bildet bei 212° neben einem schwarzen Rückstand Kohlendioxyd und Pyrogallusäure.

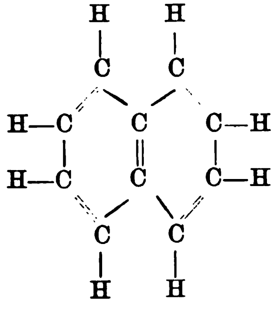
Naphthalin $C_{10}H_8$ entsteht bei der trocknen Destillation organischer Körper und findet sich in grofser Menge im Steinkohlenteer, auch setzt es sich oft in den Reinigungsgefäfsen des aus Steinkohlen dargestellten Leuchtgases in bedeutenden Massen ab. Das aus den Gasfabriken erhaltene, rohe Naphthalin ist eine mit Teer verunreinigte, krystallinische Masse von sehr durchdringendem Geruch. Durch vorsichtige Sublimation derselben, in ähnlicher Weise wie bei der Darstellung der Benzoësäure, erhält man reines Naphthalin. Dasselbe krystallisiert in grofsen, weifsen, glänzenden Blättern, welche einen eigentümlichen Geruch besitzen. Es schmilzt bei 79° und siedet bei 238°, sublimiert aber schon bei viel niedrigerer Temperatur. Seine Dampfdichte ist 4,43. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und Äther löst es sich leicht. Es läfst sich schwierig entzünden und verbrennt mit stark rufsender Flamme; Wasserstoff über mäfsig erwärmtes Naphthalin geleitet verbrennt mit stark leuchtender Flamme, und Naphthalindämpfe bedingen teilweise die Leuchtkraft des Leuchtgases. Das Naphthalin ist interessant durch die grofse Menge der Verbindungen und Substitutionsprodukte, welche sich aus demselben darstellen lassen.

Durch Einwirkung von Chlor entsteht zuerst eine flüssige, dann eine feste Verbindung von Naphthalin und Chlor: $C_{10}H_8Cl_2$ und $C_{10}H_8Cl_4$. Durch weitere Einwirkung von Chlor entstehen noch andere Substitutionsprodukte.

Durch Einwirkung von konz. Salpetersäure entsteht zuerst Nitronaphthalin $C_{10}H_7NO_2$, dann Di- und Trinitronaphthalin $C_{10}H_6(NO_2)_2$ und $C_{10}H_5(NO_2)_3$. Das Nitronaphthalin krystallisiert aus warmem Alkohol in gelben Nadeln, welche beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder Essigsäure und Eisenfeile in Naphthylamin $C_{10}H_7NH_2$, eine Base, übergehen. Durch längere und wiederholte Einwirkung der Salpetersäure geht das Naphthalin in Phtalsäure $H_2C_8H_4O_4$ über, wobei zugleich Oxalsäure entsteht:

$$C_{10}H_8 + 8O = C_8H_6O_4 + C_2H_2O_4.$$

In chemischer Beziehung zeigt das Naphthalin ein ähnliches Verhalten wie das Benzol und seine Konstitution läfst sich durch vorstehendes Schema veranschaulichen, d. h. das Naphthalin besteht aus 2 Benzolkernen, welche 2 Kohlenstoffatome gemeinschaftlich besitzen.



Im Steinkohlenteer finden sich aufser andern Verbindungen noch Anthracen $C_{14}H_{10}$ und Chrysen $C_{18}H_{12}$, von denen das erstre in Blättchen krystallisiert, bei 213° schmilzt und über 360° siedet. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird es in einen krystallisierbaren, gelben Körper Anthrachinon $C_{14}H_8O_2$ verwandelt, welches durch Brom in Bibromanthrachinon $C_{14}H_6Br_2O_2$ übergeführt wird. Aus diesem wird durch Zusammenschmelzen mit Ätznatron künstliches Alizarin $C_{14}H_8O_4$ erhalten. Dasselbe ist der im Krapp, der Wurzel von Rubia tinctoria, enthaltene Farbstoff, welcher zur Herstellung des Türkischrot angewendet wird.

Zu den Derivaten des Benzols gehört auch der

Indigo. Derselbe war schon den Griechen und Römern bekannt und ist einer der echtesten Farbstoffe. Er findet sich im Pflanzenreich sehr verbreitet, aber nicht als fertiger Farbstoff, sondern dieser bildet sich erst, wenn der Pflanzensaft der Luft ausgesetzt wird. Gewonnen wird der Indigo aus Indigofera-Arten und ist aufserdem enthalten im Waid, Isatis tinctoria, Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium und andern. Zur Herstellung des Indigos werden die frischgeschnittenen Pflanzen in Cisternen mit Wasser übergossen und einige Zeit sich selbst überlassen, wobei die Pflanzen in eine Art Gärung geraten, sich übelriechende Gase entwickeln und die Flüssigkeit sich grün bis blau färbt. Die Flüssigkeit wird in einen zweiten Behälter gebracht, in demselben gut durchgerührt und geschlagen. Dadurch tritt die Luft besser zu, und es scheidet sich der bisher gelöste Farbstoff aus. Der schlammförmige Absatz wird geprefst und getrocknet. Der im Handel vorkommende Indigo ist ein Gemenge verschiedener Stoffe, er enthält aufser einigen Mineralbestandteilen einen roten und einen braunen Farbstoff (Indigrot und -braun), eine leimartige Substanz und vorzugsweise das Indigblau, welches in gutem Indigo bis zu 85 % enthalten ist. Der Indigo ist von tiefblauer Farbe, mit kupferfarbigem Glanze, mattem, erdigem Bruch und gibt einen purpurfarbenen Strich.

Wenn man den Indigo nacheinander mit verdünnter Essigsäure, mit Kalilauge und mit Alkohol behandelt, so hinterbleibt das

Indigblau $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Dasselbe erhält man auch, wenn man zerstofsenen ıdigo in einer Porzellanschale vorsichtig im Sandbade erhitzt; es bedeckt sich e Oberfläche mit einem Netzwerk von Krystallen, welche man von Zeit zu eit entfernt. Hierbei zersetzt sich jedoch ein Teil des Indigos. Auf nassem 'ege kann man dasselbe darstellen, wenn man pulverisierten Indigo mit aubenzucker, Ätzkali und Alkohol in einer verschliefsbaren Flasche längere it schüttelt. Durch den Traubenzucker wird das Indigblau zu Indigweifs duziert, und dieses von der Flüssigkeit gelöst. Giefst man die Lösung von m Ungelösten ab und setzt sie der Luft aus, so findet wieder Oxydation Indigblau statt, welches sich ausscheidet. Das durch Sublimation erhaltene digblau besteht aus kupferroten Krystallen, das auf nassem Wege erhaltene rein blau, wird aber beim Reiben fast metallisch glänzend. Es besitzt der Geschmack noch Geruch, ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, vernnten Säuren und Alkalien, nur konzentrierte und rauchende Schwefelsäure en es auf.

Von verdünnter, kochender Salpetersäure wird das Indigblau unter Aufhme von Sauerstoff in Isatin $C_{16}H_{10}N_2O_4$ verwandelt, durch Kochen mit nzentrierter Salpetersäure entsteht Pikrinsäure. Durch Chlor wird Indigblau tfärbt, es entstehen mehrere Zersetzungsprodukte. Durch Destillation mit zkali bildet sich Anilin:

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2H_2O + 8KHO = 2C_6H_7N + 4K_2CO_3 + 4H_2.$$

Indigweifs (reduzierter Indigo) $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Dasselbe ist in der durch aubenzucker reduzierten Lösung von Indigblau enthalten. Wie Traubencker wirkt ein Gemenge von Ätzkalk und Eisenvitriol. Man bringt Indigo t Ätzkalk und Eisenvitriollösung in einer verschlossenen Flasche zusammen, ıüttelt, läfst 1—2 Tage stehen und sondert die klare Flüssigkeit ab. Auf ısatz von Salzsäure fällt das Indigweifs als flockiger Niederschlag, der bei ıftabschlufs in einem indifferenten Gase getrocknet wird. Es ist ohne Geruch d Geschmack, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Alkalien. i Luftzutritt geht es in Indigblau über, indem Wasserstoff austritt:

$$C_{16}H_{12}N_2O_2 + O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2O.$$

Dieser Übergang des Indigweifs in Indigblau wird zum Färben der Zeuge nutzt. Dieselben werden in eine Lösung von durch Eisenvitriol und Kalk duzierten Indigo getaucht. Beim Trocknen an der Luft tritt die blaue ırbung ein.

Indigblau-Schwefelsäure $C_{16}H_{10}N_2O \cdot SO_4$. Die Lösung, welche sich ch mehrtägigem Erwärmen des Indigblaus mit der 15fachen Menge konz. hwefelsäure bildet, wird mit 50 Tl. Wasser verdünnt, filtriert und mit Wolle ıgere Zeit bei gelinder Wärme in Berührung gebracht. Die Indigoschwefelıre setzt sich auf der Wolle ab, welche nach dem Waschen mit Wasser mit vernntem, kohlensaurem Ammon erwärmt wird. Die Säure löst sich in diesem f und wird durch essigsaures Bleioxyd als indigschwefelsaures Bleioxyd gellt. Durch Zersetzen dieses Niederschlags mit Schwefelwasserstoff erhält an die Säure in Wasser gelöst, beim Verdunsten der Lösung bleibt dielbe als amorphe, blaue Masse zurück. Sie ist in Wasser und verdünntem

Alkohol leicht löslich, wird durch Reduktionsmittel entfärbt, bei Luftzutritt wieder blau.

Das **Kaliumsalz der Indigblau-Schwefelsäure** $C_{16}H_8K_2N_2OSO_4$ ist unter dem Namen Indigcarmin oder löslicher Indigo bekannt. Man erhält es durch Auflösen des Indigos in Schwefelsäure und Zusetzen von kohlensaurem Kalium als blauen Niederschlag, der in Wasser löslich, in Salzlösungen und Alkohol unlöslich ist. Die Auflösung des Indigos in Schwefelsäure wendet man in der Färberei an, und das dadurch erzeugte Blau ist unter dem Namen sächsisch Blau bekannt.

VI. Alkaloide.

Alkaloide oder Pflanzenbasen sind stickstoffhaltige, in den Pflanzen vorkommende Stoffe von basischem Charakter. Dieselben sind sehr wahrscheinlich substituierte Ammoniake und deshalb sind einige künstlich dargestellte Verbindungen, welche uns das Verständnis für die Konstitution der Alkaloide erschlossen haben, mit denselben hier zusammengestellt. Die Alkaloide reagieren alkalisch und verbinden sich mit Säuren zu Salzen. Dieselben sind zum Teil sehr starke Gifte, zum Teil dienen sie in ganz kleinen Gaben als Arzneimittel.

Zu den künstlich darstellbaren, den Alkaloiden ähnlichen Verbindungen gelangt man unter andern auf 2 Wegen:

1. Durch direkte Substitution eines Teils oder sämtlichen Wasserstoffs im Ammoniak durch Alkoholradikale; so bildet z. B. Jodäthyl C_2H_5J mit Ammoniak erwärmt jodwasserstoffsaures Äthylamin:

$$C_2H_5J + NH_3 = C_2H_7N,HJ,$$

welches beim Erhitzen mit Ätzkali Äthylamin C_2H_7N liefert.

2. Durch Reduktion vieler Nitroverbindungen und zwar mit Hilfe von Substanzen, welche Wasserstoff entwickeln; hierbei tritt Sauerstoff mit Wasserstoff verbunden aus der Verbindung aus, dafür Wasserstoff ein: das Stickstoffdioxyd NO_2 wird gleichsam in Amid NH_2 verwandelt. So wird Nitrobenzol durch Eisen und Essigsäure in Anilin übergeführt:

$$C_6H_5NO_2 + 6\,H = C_6H_7N + 2\,H_2O.$$

Wegen ihrer grofsen Ähnlichkeit mit Ammoniak nennt man diese Verbindungen Amine, und man bezeichnet dieselben, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff im Ammoniak durch zusammengesetzte Radikale ersetzt sind, als Amid-, Imid- und Nitrilbasen oder als primäre, sekundäre und tertiäre Amine. Von den Aminbasen unterschieden sich noch die sog. Ammoniumbasen zu nennen. Diese sind als Ammoniumhydroxyd $NH_4(OH)$ zu betrachten, in welchem 4 Atome H durch Alkoholradikale ersetzt sind. Die Chloride und Jodide der Aminbasen — gleichgültig ob Amid-, Imid- oder Nitrilbasen — verhalten sich dem Chlorammonium ganz analog, sie werden durch Ätzkali leicht zersetzt, und dabei wird eine dem

Ammoniak entsprechende Verbindung in Freiheit gesetzt. Die Chloride und Jodide der Ammoniumbasen werden durch Ätzkali nicht zersetzt, auf Zusatz von Silberoxyd entsteht Chlorsilber und eine stark alkalische Flüssigkeit, aus welcher eine dem Ammoniumhydroxyd analoge Verbindung krystallisiert erhalten werden kann, während das Chlorid einer Aminbase, auf gleiche Weise behandelt wie Salmiak, in Wasser und eine dem Ammoniak analoge Verbindung zerfällt.

Viele Alkaloide und zwar die meisten künstlich darstellbaren sind frei von Sauerstoff, dagegen enthalten die meisten Pflanzen- und Tierbasen dieses Element. Man kann hiernach die Alkaloide in sauerstofffreie und sauerstoffhaltige Basen einteilen.

Äthylamin $C_2H_7N = C_2H_5NH_2$. Es wird, wie oben angegeben, aus Jodäthyl und Ammoniak und nachheriger Destillation mit Kali dargestellt. Es ist eine leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei 18° siedet und nicht zum Erstarren gebracht werden kann; der Dampf verbrennt mit bläulicher Flamme. Mit Wasser mischt es sich in jedem Verhältnis, und diese Flüssigkeit verhält sich wie Ammoniak, es löst aber auch Aluminiumhydroxyd auf. Mit Säuren bildet es Salze. Das salzsaure Äthylamin C_2H_7NHCl bildet grofse Blätter, die an feuchter Luft zerfliefsen und auch in absulutem Alkohol löslich sind. Mit Platinchlorid bildet es, ähnlich wie der Salmiak, ein Doppelsalz $2(C_2H_7N,HCl) + PtCl_4$.

Diäthylamin $(C_2H_5)_2HN$. Wenn man eine Auflösung von Jodäthyl mit Äthylamin im zugeschmolzenen Glasrohr bei 100° aufeinander einwirken läfst, so entsteht eine Verbindung von jodwasserstoffsaurem Diäthylamin $(C_2H_5)_2HNHJ$, aus welcher durch Kali oder Kalk die Base abgeschieden wird. Dieselbe ist eine klare Flüssigkeit, welche sich leicht entzündet, bei 57° siedet und sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt.

In ähnlicher Weise stellt man Dimethylamin und Diamylamin dar.

Trimethylamin $(CH_3)_3N$. Diese Verbindung findet sich im stinkenden Gänsefufs (Chenopodium), im Steinkohlenteeröl und in der Heringslake und entsteht bei verschiedenen Zersetzungen organischer Körper. Man stellt es dar durch Erhitzen von Jodmethyl mit Dimethylamin und Zersetzen des jodwasserstoffsauren Trimethylamins durch Kalk. Es ist eine stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche den penetranten Geruch der Heringslake besitzt.

Wenn man Methylamin mit Jodäthyl in zugeschmolzener Röhre erhitzt, so erhält man jodwasserstoffsaures Methyl-Äthylamin $CH_3C_2H_5HNHJ$, woraus sich beim Erhitzen mit Kalk Methyl-Äthylamin $CH_3C_2H_5HN$ entwickelt. Läfst man diese Verbindung auf Jodamyl wirken, so erhält man jodwasserstoffsaures Methyl-Äthyl-Amylamin $CH_3C_2H_5C_5H_{11}NHJ$ und hieraus durch Erhitzen mit Kalk die Base Methyl-Äthyl-Amylamin $CH_3C_2H_5C_5H_{11}N$ als angenehm riechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser wenig löst.

Ammoniumbasen. Läfst man die Jodide der Alkoholradikale in zugeschmolzenen Glasröhren auf eine Nitrilbase wirken, so vereinigen sich beide, und man erhält die Jodide einer Ammoniumbase. Diese Verbindungen sind als Jodammonium NH_4J zu betrachten, in welchem die vier Wasserstoffatome durch Alkoholradikale ersetzt sind. Diese Alkoholradikale können dieselben oder unter sich verschieden sein, wodurch eine grofse Mannigfaltigkeit der Verbindungen entstehen kann.

Teträthylammonium. Erwärmt man eine Mischung von Triäthylamin mit Jodäthyl im Glasrohr auf 100 °, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem weifsen Krystallbrei von Teträthylammoniumjodid $C_8 H_{20} NJ = (C_2 H_5)_4 NJ$, welches leicht in Wasser löslich ist und beim Verdunsten desselben in grofsen Blättern krystallisiert, die beim Erhitzen schmelzen. Durch Ätzkali wird die Verbindung selbst beim Erwärmen nicht zersetzt, aber durch Silberoxyd wird Jodsilber abgeschieden, und die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit hinterläfst beim Verdunsten über Schwefelsäure nadelförmige Krystalle von Teträthylammoniumhydroxyd $(C_2 H_5)_4 NOH$, welche an feuchter Luft zerfliefsen und sich leicht in Wasser lösen. Die Lösung verhält sich wie Kalilauge, zersetzt sich aber beim Kochen. Durch trockne Destillation zerfällt die Base in Triäthylamin, Äthylen und Wasser:

$$(C_2 H_5)_4 NOH = (C_2 H_5)_3 N + C_2 H_4 + H_2O.$$

Neutralisiert man die Base mit Säuren, so erhält man beim Verdunsten krystallisierbare Salze.

Den obigen Stickstoffbasen ähnlich verhalten sich Verbindungen, in welchen der Stickstoff durch den gleichwertigen Phosphor ersetzt ist. Die interessanteste ist das

Triäthylphosphin $(C_2 H_5)_3P$. Dasselbe entsteht, wenn man in eine Retorte, welche eine ätherische Lösung von Zinkäthyl enthält, sehr vorsichtig kleine Mengen von Phosphortrichlorid tropfen läfst, nachdem durch Kohlendioxyd die atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Es findet eine heftige Einwirkung statt, und in der kaltgehaltenen Vorlage kondensiert sich obige Verbindung. Dieselbe wird durch Wasser von dem mit übergehenden Chlorphosphor befreit und über trocknem Ätzkali im Wasserstoffstrome rektifiziert.

Das Triäthylphosphin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, deren G. = 0,81 ist; sie siedet bei 127 °, ist in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol und Äther löslich. In reinem Zustande riecht sie betäubend, in vielem Alkohol gelöst nach Hyacinthen. Sie reagiert neutral, nimmt aber leicht Sauerstoff aus der Luft auf und bildet Triäthylphosphinoxyd $(C_2H_5)_3PO$. Mit Säuren vereinigt sie sich langsam zu schlecht krytallisierenden Verbindungen. Die Verbindung mit Salzsäure gibt mit Platinchlorid ein unlösliches Doppelsalz $2(C_6H_{15}PHCl) + PtCl_4$.

Auch mit Arsen sind analoge Verbindungen bekannt. Diese sog. Arsenbasen sind in hohem Grade giftig. Als Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Verbindungen dient das Arsendimethyloxyd, Alkarsin, Kakodyloxyd $(CH_3)_4As_2O$, welches man mit andern Verbindungen verunreinigt erhält durch Erhitzen von arseniger Säure mit trocknem essigsaurem Natron. Es ist eine durchsichtige Flüssigkeit von höchst widerwärtigem Geruch, welche sich an der Luft entzündet.

Anilin, Amidobenzol $C_6H_5NH_2$. Dasselbe wurde 1826 von Unverdorben unter den Produkten der trocknen Destillation des Indigos mit Ätzkali entdeckt. 1833 fand es Runge im Steinkohlenteer und 1842 stellte es Zinin aus Nitrobenzol dar. Um das Anilin aus Indigo darzustellen, wird derselbe, mit Ätzkali vermischt, in einer eisernen Retorte erhitzt; Kaliumkarbonat bleibt zurück, und es destilliert Anilin über:

$$C_8H_5NO + H_2O + 4\,KHO = C_6H_7N + 2\,K_2CO_3 + 2\,H_2.$$

Der Steinkohlenteer erhält nur sehr geringe Mengen Anilin ($^1/_2$ %). Am ichtesten und in gröfster Menge erhält man es aus Nitrobenzol. Dieses wird it Eisenfeilspänen und Essigsäure in eisernen Gefäfsen erhitzt; es wird hierbei s Nitrobenzol durch den sich entwickelnden Wasserstoff reduziert und in nilin verwandelt, welches an Essigsäure gebunden in der Masse zurückbleibt.

$$C_6H_5NO_2 + 6\,H = C_6H_7N + 2\,H_2O.$$

ırch Destillation der braunen Masse mit Kalk erhält man es von den andern bstanzen befreit.

Das Anilin ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem, gentümlichem Geruch. Es besitzt das G. 1,03, erstarrt bei —8° und det bei 182°. An der Luft färbt es sich braun und verharzt zuletzt. Es t sich schwer in Wasser, in jedem Verhältnis in Alkohol und in Äther. e Lösungen reagieren sehr schwach alkalisch; mit Säuren verbindet es sich farb- und geruchlosen Salzen. Das Anilin ist eine Amidbase, welche das dikal des Benzols, Phenyl, enthält, es ist Phenylamin $C_6H_7N = (C_6H_5)H_2N$.

Das **salzsaure Anilin** C_6H_7NHCl bildet feine Nadeln, welche sich in asser leicht lösen und unverändert sublimieren. Mit Platinchlorid bildet es in Wasser leicht lösliches Doppelsalz $2(C_6H_7NHCl) + PtCl_4$, welches in lben Nadeln krystallisiert.

Das **Sulfat** $(C_6H_7N)_2H_2SO_4$ krystallisiert in glänzenden Schuppen, die in asser leicht löslich sind.

Das Anilin ist selbst in sehr kleinen Menge durch sein Verhalten gegen ılorkalklösung zu entdecken. Setzt man nämlich zu derselben eine anilin- ltige Flüssigkeit, so färbt sich dieselbe intensiv violett. Bringt man in eine ine Porzellanschale einen Tropfen Anilin und setzt einige Tropfen konz. hwefelsäure und dann eine Spur Kaliumdichromat zu, so ensteht eine prächtig ue Färbung. Die bei diesen und ähnlichen Reaktionen auftretenden, farbigen rbindungen finden jetzt in der Färberei eine ausgedehnte Anwendung.

Das zu den sog. Anilinfarben verwendete Anilin ist niemals die reine Ver- ıdung, sondern stets ein Gemenge von Anilin mit dem homologen Toluidin, welches aus rotoluol in derselben Weise entsteht, wie das Anilin aus Nitrobenzol. Das Roh- terial zur Bereitung der Anilinfarben ist der Steinkohlenteer, aus welchem zunächst rch Destillation ein Öl — Steinkohlenteeröl — gewonnen wird. Hierbei bleibt e feste, schwarze, harzige Masse zurück, die als Teerpech oder Teerasphalt wie wöhnlicher Asphalt benutzt wird. Das überdestillierende Öl wird fraktioniert aufge- ıgen. Anfangs geht eine Flüssigkeit über, welche auf Wasser schwimmt, man nennt leichtes Teeröl, und sie besteht vorzugsweise aus Benzol und Toluol. Das später ergehende hat ein dem Wasser fast gleiches oder etwas höheres Volumgewicht, es ıwimmt in Wasser oder sinkt langsam unter, es heifst schweres Teeröl und hält vorzugsweise Karbolsäure und etwas Anilin. Das schwere Teeröl wird zum prägnieren von Holz, zur Darstellung von reiner Karbolsäure und Pikrinsäure benutzt. s leichte Teeröl wird rohes Benzol genannt, und aus demselben werden durch frak- nierte Destillation die in ihm enthaltenen, dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe rgestellt. Das hierbei destillierende Benzol wird zur Entfernung von Fettflecken nutzt. Das rohe Benzol dient zur Darstellung des Nitrobenzols, indem es mit einem misch von Schwefel- und Salpetersäure gekocht wird. Das hierbei gewonnene, rohe trobenzol ist ein Gemenge von Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ und Nitrotoluol $C_7H_7NO_2$ und rd durch Essigsäure und Eisenfeile in die entsprechenden Basen Anilin C_6H_7N und

Toluidin C_7H_9N übergeführt. Durch Destillation mit Kalk erhält man das Gemisch dieser Verbindungen als Anilinöl, aus welchem die verschiedensten Anilinfarben hergestellt werden:

Anilinrot (Fuchsin, Roseïn, Magenta u. s. w.) ist die Verbindung einer Base, welche man Rosanilin nennt, mit einer Säure. Das Rosanilin hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{19}N_3 = 2\left.\begin{matrix}C_6H_4\\C_7H_6\\H_3\end{matrix}\right\} N_3$. Dasselbe wird aus Anilinöl dadurch bereitet, dafs man dieses mit Arsensäure auf ungefähr 150° erhitzt. Die hierbei sich bildende, rote Masse (Fuchsinschmelze) wird mit Wasser ausgekocht, die Lösung filtriert und durch Abkühlen zur Krystallisation gebracht. Aus der arsenikhaltigen Mutterlauge wird die arsenige Säure wiedergewonnen. Neuerdings wird durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Anilinöl Fuchsin dargestellt. Das krystallisierte Fuchsin zeigt grünen, metallischen Glanz, ähnlich den Käferflügeln, es löst sich in Wasser, leichter in Alkohol mit prächtig roter Farbe. Die Lösung im Wasser mit Gummi verdickt gibt eine rote Tinte. Die Lösung dient zum Färben der Seide und Wolle.

Anilinblau und Anilinviolett wird durch längeres Erwärmen von Anilinöl mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure als amorpher Niederschlag erhalten, welcher sich in Alkohol mit schön violetter Farbe löst. Durch vorsichtiges Erwärmen von schwefelsaurem Rosanilin mit Aldehyd erhält man Anilingrün, durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Kupferchlorid auf salzsaures Anilin erhält man Anilinschwarz und durch andre Prozesse eine grofse Reihe der schönsten Farbstoffe, welche besonders zum Färben von Wolle und Seide angewendet werden.

Von keinem andern Alkaloid sind so zahlreiche Substitutions- und Verwandlungsprodukte bekannt wie vom Anilin. In dem Radikal Phenyl lassen sich 1, 2 und 3 Atome Wasserstoff durch die gleiche Anzahl Atome Chlor, Brom, Jod und Stickstoffdioxyd ersetzen. Diese Verbindungen sind aber weniger starke Basen als das Anilin. Der typische Wasserstoff kann durch Alkoholradikale ersetzt werden, wodurch Imid- und Nitrilbasen entstehen, welche man durch Einwirkung der Jodüre der Alkoholradikale auf Anilin erhält.

Naphthylamin $C_{10}H_9N = C_{10}H_7H_2O$. Dasselbe entsteht aus Nitronaphthalin $C_{10}H_7NO_2$ durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff oder mit Essigsäure und Eisenfeile. Es bildet weifse Nadeln von eigentümlichem Geruch, welche bei 50° schmelzen und bei 300° unverändert sublimieren. Es ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol leicht löslich, die Lösungen reagieren nicht alkalisch. Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisierbaren Salzen. Es gibt wie das Anilin mit gewissen Substanzen behandelt farbige Verbindungen, welche Anwendung in der Färberei finden.

Nikotin $C_{10}H_{14}N_2$ findet sich in dem Tabak an organische Säuren gebunden. Die schlechteren Tabakssorten enthalten bis 8 %, die feineren 2 % Nikotin. Der Tabaksrauch enthält Nikotin, welcher sich in dem langen Rohr der Pfeifen absetzt und in der braunen Flüssigkeit enthalten ist. Um es darzustellen, werden fein zerschnittene Tabaksblätter mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, die Flüssigkeit eingedampft und mit Kalilauge destilliert. Das Destillat wird mit Äther geschüttelt und die ätherische Lösung in einer Retorte im Wasserbade verdampft. Zu dem Rückstand setzt man etwas Kalk und destilliert bei 180° im Wasserstoffstrom, wobei reines Nikotin übergeht.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, deren G. = 1,04 ist, und welche bei 240° unter teilweiser Zersetzung siedet. In Wasser ist es löslich, leichter noch in Alkohol und Äther, die Lösung reagiert alkalisch und bildet mit

Säuren leichtlösliche Salze. Seine Dampfdichte beträgt 5,618. Es ist der wirksame Bestandteil des Tabaks, riecht sehr unangenehm und ist in hohem Grade giftig.

Coniin $C_8H_{15}N$. Dasselbe findet sich im Schierling (Conium maculatum), besonders im Samen und wird gewonnen, indem man den zerquetschten Samen mit Kalilauge destilliert. Das Destillat wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, stark eingedampft und mit einem Gemisch von Alkohol und Äther ausgezogen, wodurch sich das Sulfat des Coniins löst, andre Verbindungen aber ungelöst zurückbleiben. Die Lösung wird verdampft und der Rückstand mit Kali destilliert. Das Coniin ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, die bei 200° siedet. G. = 0,88. Es besitzt einen höchst widerlichen Geruch und ist sehr giftig. In Wasser ist es schwer löslich, aber in kaltem Wasser etwas löslicher als in warmem, weshalb sich eine bei niedriger Temperatur gesättigte Lösung beim Erwärmen trübt. Die Lösung reagiert alkalisch. In Weingeist und in Äther löst es sich leicht. Das Coniin färbt sich nach einiger Zeit an der Luft braun und verharzt. Mit Säuren bildet es wenig beständige Salze, die in Wasser leicht löslich sind und schwer krystallisieren. Beim Erhitzen von Coniin mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° bildet sich Jodäthylconiin, aus welchem durch Destillation mit Kali Äthylconiin erhalten wird. Coniin läfst sich künstlich darstellen durch Erhitzen von Butylaldehyd mit Ammoniak in alkoholischer Lösung:

$$2\,C_4H_8O + NH_3 = C_8H_{15}N + 2\,H_2O.$$

Das **Opium** ist der eingetrocknete Milchsaft der unreifen Mohnköpfe (Papaver somniferum). Es wird besonders in Ostindien, Kleinasien und Ägypten gewonnen. Zu seiner Bereitung werden die in voller Blüte stehenden Mohnpflanzen ihrer Blumenblätter beraubt und in die Samenkapseln mit einem eisernen Instrument Längsschnitte gemacht. Der ausfliefsende Milchsaft trocknet zu einer braunen, harzigen Masse und wird täglich abgenommen. Aus demselben formt man gröfsere Stücke, welche in Mohnblätter eingehüllt in den Handel kommen. Das Opium besitzt eine graubraune Farbe, läfst sich leicht brechen, riecht eigentümlich und bildet mit Wasser eine braune, trübe Flüssigkeit. Durch Weingeist wird gutes Opium fast vollständig gelöst (Opiumtinktur). Das Opium ist einer der wichtigsten Arzneistoffe, es verdankt seine Wirksamkeit der Gegenwart des Morphins und noch einiger andrer Alkaloide, welche an eine eigentümliche Säure, Mekonsäure $H_3C_7HO_7$, gebunden sind. Gutes türkisches und ägyptisches Opium enthält 4—10% Morphin.

Morphin $C_{17}H_{19}NO_3 + H_2O$. Es ist das zuerst entdeckte Alkaloid und wurde 1817 von Sertürner aus dem Opium dargestellt. Man kocht das Opium mit Wasser aus, wodurch sich die Alkaloide in Verbindung mit Mekonsäure lösen, vermischt die Lösung mit überschüssiger Kalkmilch, filtriert und setzt zu der stark eingekochten Flüssigkeit Salmiak. Das hierdurch ausgeschiedene Morphin wird in Salzsäure gelöst, durch Ammoniak wieder ausgefällt und aus heifsem Alkohol umkrystallisiert.

Das Morphin bildet farblose, glänzende Prismen, welche selbst in heifsem Wasser sehr schwer, in Weingeist und Kalkwasser leicht, aber nicht in Äther

und Ammoniak löslich sind. Die Lösung schmeckt bitter und wirkt sehr giftig. Beim Erwärmen schmilzt das Morphin, verliert das Krystallwasser und verkohlt in stärkerer Hitze. Es wirkt reduzierend: Aus Jodsäurelösung scheidet es Jod aus, aus einer Lösung von Silbernitrat fällt es metallisches Silber, mit neutralem Eisenchlorid bildet es eine blaue Flüssigkeit unter Reduktion zu Chlorür, mit konz. Salpetersäure färbt es sich rot, dann braun. Das Morphin bildet mit Säuren gut krystallisierende Salze, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Das

Salzsaure Morphin $C_{17}H_{19}NO_3HCl + 3H_2O$ krystallisiert in seidenglänzenden Nadeln. Aus der Lösung fällt Platinchlorid ein dem Platinsalmiak analog zusammengesetztes Doppelsalz. Das Nitrat $C_{17}H_{19}NO_3HNO_3$ krystallisiert in sternförmig gruppierten Nadeln.

Wegen seiner Wirkung auf den menschlichen Organismus wird das Morphin und seine Salze in der Medizin angewendet.

Die schon lange wegen ihrer fiebervertreibenden Eigenschaft in hohem Ansehen stehende Rinde der Cinchona-Arten enthält 2 Alkaloide Chinin und Cinchonin, aus welchen unter gewissen Einflüssen 2 isomere Verbindungen entstehen, das Chinidin und Cinchonidin. Letztere entstehen aus ersteren namentlich unter dem Einflusse des Sonnenlichts, und geht diese Umsetzung schon in der Chinarinde selbst vor sich. Aufser den genannten Alkaloiden findet sich in der Chinarinde, und zwar mit diesen verbunden, eine eigentümliche Säure, die Chinasäure $H_2C_7H_{10}O_6$, welche auch im Heidelbeerkraut und in den Kaffebohnen vorkommt.

Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2$. Dieses Alkaloid findet sich am reichlichsten in der Königschinarinde. Die feingepulverte Rinde wird mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht, die Flüssigkeit filtriert und das Filtrat mit Natriumkarbonat übersättigt. Hierdurch fällt das Chinin aus der Lösung, es wird mit Wasser abgewaschen und in heifsem Alkohol gelöst. Die Lösung setzt nach dem Erkalten des Alkohols das Cinchonin in Krystallen ab, während das leichter lösliche Chinin in der Mutterlauge gelöst bleibt. Zur vollständigen Trennung verwandelt man sowohl das Chinin wie das Cinchonin durch Neutralisieren mit Schwefelsäure in schwefelsaure Salze, von welchen das schwer lösliche Chininsulfat sich aus der heifsen Auflösung in Wasser beim Abkühlen ausscheidet, während das Cinchoninsulfat gelöst bleibt. Aus dem schwefelsauren Salz wird es durch Alkalien als weifser Niederschlag gefällt. Dasselbe ist in Wasser schwer löslich, dagegen etwas löslicher in Ammoniak, Chlorkaliumlösung und leicht löslich in Alkohol und Äther. Aus diesen Lösungen krystallisiert es in seidenglänzenden Nadeln mit $3H_2O$. Die Lösungen reagieren alkalisch und schmecken äufserst bitter. Mit Säuren bildet es neutrale und saure Salze, von denen letztere leicht, erstere schwer in Wasser löslich sind.

Neutrales Chininsulfat $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2H_2SO_4 + 7H_2O$ krystallisiert in kleinen, glänzenden Nadeln, welche an der Luft verwittern und zu einem feinen Pulver zerfallen. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in warmem Wasser und in Alkohol löst es sich leichter. Es wird vorzugsweise in der Medizin angewendet.

Saures Chininsulfat $C_{20}H_{24}N_2O_2, H_2SO_4 + 7H_2O$ krystallisert aus der

ung, welche überschüssige Schwefelsäure enthält, in klaren nadelförmigen smen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die Lösung zeigt en blauen Schiller: sie fluoresziert.

Wenn man zu einer heifsen Lösung von Chininsulfat in konzentrierter igsäure Jodlösung setzt, so scheiden sich beim Erkalten dünne Blättchen , die im reflektierten Lichte metallisch grün, käferflügelglänzend, im durchenden Lichte farblos sind. Man nennt diese Verbindung nach ihrem Entker Herapathit $C_{20}H_{24}N_2O_2, J_2, H_2SO_4 + 5 H_2O$.

Das Chinin und dessen Salze werden in der Medizin angewendet. Diesem kaloid mufs die Wirkung der Chinarinde zugeschrieben werden.

Setzt man zur Auflösung eines Chinasalzes Chlorwasser und dann Amniak, so färbt sich die Lösung grün, welche Erscheinung als Reaktion auf inin benutzt werden kann.

Cinchonin $C_{19}H_{22}N_2O$. Diese Base ist in der Chinarinde neben Chinin halten und wird, wie oben angegeben, von diesem getrennt. Es krystallirt bei langsamem Verdunsten der alkoholischen Lösung in farblosen, glänzenden ismen, löst sich in kaltem und heifsem Wasser sehr schwer, etwas leichter heifsem Alkohol. Es schmeckt dem Chinin ähnlich, wirkt aber weniger iftig als dieses. Das Cinchonin reagiert alkalisch und gibt mit Säuren Salze, lche den Chininsalzen ähnlich sind, sich aber schwerer in Wasser lösen.

Das Strychnin und Brucin sind zwei Alkaloide, welche sich in den rähenaugen" (Samen von Strychnos nux vomica), den Ignatiusbohnen (Strychnos iatii), dem Holz von Strychnos colubrina und wahrscheinlich auch im Pfeilt der Eingeborenen auf Borneo finden.

Strychnin $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Zu seiner Darstellung werden fein gepulverte rähenaugen" oder Ignatiusbohnen mit verdünntem Alkohol wiederholt auskocht, der Alkohol abdestilliert, und durch Zusatz von Bleiacetat einige Bendteile, namentlich Säuren, gefällt. Zu dem Filtrat setzt man überschüssige gnesia, wodurch das Strychnin gefällt wird und durch Alkohol aus dem geckneten Niederschlage ausgezogen werden kann. Beim Verdunsten des eingeistes scheidet sich zuerst Strychnin aus, während das Brucin in der tterlauge gelöst bleibt. Das Strychnin wird in Salpetersäure gelöst, aus ser Lösung krystallisiert beim Verdunsten Strychninnitrat; das es noch verreinigende Brucinnitrat bleibt in der Mutterlauge, aus der dieses ebenfalls alten werden kann.

Das Strychnin krystallisiert in rhombischen Säulen, ist in Wasser, Äther d absolutem Alkohol kaum, in verdünntem Alkohol reichlicher löslich und meckt sehr bitter. Mit Säuren bildet es gut krystallisierende, in Wasser liche Salze. Betupft man in einem Porzellanschälchen ein Körnchen ychnin mit konz. Schwefelsäure und fügt einen Tropfen einer Kaliumhromatlösung zu, so entsteht eine prachtvoll violette Färbung, die bald aun und schliefslich gelb wird. Das Strychnin ist eines der furchtbarsten fte; selbst in kleiner Menge genossen erregt es Starrkrampf, wird aber in sehr rdünntem Zustande als wirksames Medikament angewendet.

Brucin $C_{23}H_{26}N_2O_4$ wird aus der bei der Darstellung des Strychnins rig bleibenden Mutterlauge erhalten. Es ist in Wasser und Alkohol leichter

löslich als Strychnin und gibt beim Verdampfen der Lösungen grofse, prismatische Krystalle. Mit Säuren bildet es krystallisierbare Salze, welche durch Salpetersäure schön rot gefärbt werden. Man kann diese rote Färbung auch als empfindliche Reaktion auf Salpetersäure benutzen. Setzt man zu einer Lösung, welche nur eine Spur Salpetersäure enthält, konz. Schwefelsäure und dann Brucin, so färbt sich die Flüssigkeit gelbrot. Das Brucin schmeckt sehr bitter und wirkt wie das Strychnin giftig, wenn auch in minder heftigem Grade.

Veratrin $C_{32}H_{49}NO_9$ findet sich in der weifsen Niefswurzel (Veratrum album) und im Sabadillsamen (Veratrum Sabadillae). Aus dem gepulverten Sabadillsamen wird es mit Salzsäure durch Auskochen ausgezogen, durch Kalk gefällt, in Essigsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt. Aus Alkohol krystallisiert es in rhombischen Prismen. Das Veratrin reagiert alkalisch, ist sehr giftig und bewirkt in sehr kleiner Menge heftiges Niesen.

Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$ findet sich in der Tollkirsche (Atropa Belladonna) und im Stechapfel (Datura Stramonium). Es ist ein sehr starkes Gift und erweitert die Pupille.

Im Bilsenkraut findet sich Hyoscyamin, in der Herbstzeitlose Colchicin, im Sturmhut Aconitin als wirksamer Bestandteil dieser Giftpflanzen.

Hierher mögen noch gerechnet werden:

Theobromin $C_7H_8N_4O_2$ ist in Cacaobohnen (Theobroma Cacao) enthalten. Um es aus diesen darzustellen, werden dieselben pulverisiert und mit warmem Wasser ausgezogen, der Auszug wird mit Bleiacetat gefällt, und aus dem Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei entfernt. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit wird im Wasserbade verdampft, und aus dem Rückstande mit heifsem Alkohol das Theobromin ausgezogen, welches beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibt. Es bildet kleine Krystallnadeln, welche bei 290° unzersetzt sublimieren und sich schwer in Wasser, Alkohol und Äther lösen. Mit Säuren bildet es Salze, welche von Wasser zersetzt werden.

Setzt man zu einer Auflösung von Theobromin in Ammoniak Silbernitrat, so erhält man einen Niederschlag von Theobrominsilber $C_7H_7AgN_4O_2$. Erhitzt man denselben mit Jodmethyl in zugeschmolzener Glasröhre auf 100°, so bildet sich Jodsilber, und das Theobromin verwandelt sich in Kaffeïn oder Methyltheobromin:

$$C_7H_7AgN_4O_2 + CH_3J = C_7H_7(CH_3)N_4O_2 + AgJ.$$

Kaffeïn $C_8H_{10}N_4O_2$. Dieses Alkaloid findet man im Kaffee, Thee, im Paraguay-Thee (Blättern von Ilex paraguayensis), in der Guarana (Früchten von Paulinia sorbilis). Der Gehalt dieser Substanzen an Kaffeïn ist sehr verschieden: Guarana enthält 5 %, Thee 2—4 %, Kaffee 1/4—1 %, Kaffeeblätter 1 %. Am leichtesten läfst es sich aus Thee darstellen, indem man Theestaub mit Weingeist auszieht, die Lösung mit Bleiessig versetzt, den Niederschlag abfiltriert, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, und die filtrierte Flüssigkeit stark eindampft. Aus der mit Kalilauge neutralisierten Lösung schiefst das Kaffeïn in langen, seidenglänzenden Nadeln an, die bei 178° schmelzen und in etwas höherer Temperatur unzersetzt sublimieren.

Das Kaffeïn ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Mit Säuren bildet es wenig beständige Salze.

Das Kaffeïn und Theobromin sind der wirksame Bestandteil des Kaffees, Thees und der Schokolade, beide Verbindungen wirken in kleiner Menge aufregend, in gröfserer Menge bewirken sie Zittern und Herzklopfen.

VII. Tierstoffe.

Der Körper der Tiere und Menschen besteht aus einer grofsen Menge von Stoffen, welche eine sehr komplizierte Zusammensetzung haben, und deren chemische Natur noch wenig bekannt ist. Es finden sich im Tierkörper Stoffe von allen drei Aggregatzuständen, feste, flüssige und gasförmige. Im allgemeinen besteht der Körper der höher organisierten Tiere und der Menschen aus 30 % festen Stoffen und 70 % Wasser. Stoffe, welche den tierischen Körper in hervorragender Weise zusammensetzen, sind: Knochen, Fleisch, Haut, Fett, Blut, Milch, Speichel und Magensaft.

Knochen, welche als das Gerippe dem Körper Festigkeit und Gestalt geben, bestehen zu $^2/_3$ ihres Gewichts aus Knochenerde und zu $^1/_3$ aus organischer Substanz, dem sog. leimgebenden Gewebe. In den weniger festen Knochen und denen jüngerer Tiere ist weniger Knochenerde, aber mehr organische Substanz enthalten. Die Analyse eines trocknen Menschenknochens ergab: 60,0 % Calciumphosphat, 3,5 % Fluorcalcium, 6,4 % Calciumkarbonat, 1,2 % Magnesiumkarbonat, 1,3 % Fett und 27,6 % leimgebendes Gewebe. Wenn man Knochen unter Luftzutritt glüht, so verbrennt die organische Substanz, und es bleibt die Knochenerde in Form des Knochens als weifse Masse zurück, Knochenasche, welche zur Darstellung von Phosphor dient (S. 144). Glüht man Knochen unter Luftabschlufs, so erhält man neben gasförmigen Körpern ein teerartiges Destillat von sehr übelem Geruch, welches Tieröl genannt wird, und es hinterbleibt eine schwarze Masse, welche Knochenerde und Kohle enthält, sog. Knochenkohle, welche zur Entfärbung von Flüssigkeiten sehr geeignet ist.

Durch Kochen der Knochen in Wasser bei höherem Druck, im Papinschen Topf, wird die organische Substanz als Leim gelöst, und die Knochenerde bleibt zurück. Legt man einen Knochen in kalte, verdünnte Salzsäure, so löst sich die Knochenerde auf, und nach einiger Zeit erhält man das leimgebende Gewebe als elastische, biegsame Masse von der Form des Knochens, aus der durch kaltes Wasser die saure Flüssigkeit ausgewaschen werden kann.

Man verwendet die Knochen zu Drechsler-Arbeiten, zur Darstellung von Phosphor, Knochenkohle, Leim und im pulverisierten Zustand als Düngmittel.

Wenn man die beim Behandeln der Knochen mit Salzsäure zurückbleibende elastische Masse mit Wasser kocht, so löst sie sich auf, und die Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einer mehr oder weniger steifen Gallerte. Die Masse ist in Leim umgewandelt. Die Gallerte liefert bei völligem Austrocknen

eine feste, spröde, durchscheinende, geruch- und geschmacklose Masse, welche in kaltem Wasser aufquillt und sich in heifsem Wasser unverändert löst. Eine ähnliche Umwandlung erfahren mehrere tierische Stoffe durch Kochen mit Wasser, wie Häute, Sehnen, Horn, Knorpel, Pferdehufe, die Schwimmblase der Fische und andre. Der aus denselben erzeugte Leim zeigt nach der Art der Darstellung und nach seinem Ursprunge einige Unterschiede, und man unterscheidet zwischen Knochen- oder Hautleim (Glutin) und Knorpelleim (Chondrin). Zur Darstellung von Leim verwendet man gewöhnlich Hautabfälle, alte Handschuhe, Hasen- und Kaninchenfelle, Pergamentschnitzel und Sehnen. Die zur Leimfabrikation bestimmten Substanzen werden in Kalkmilch einige Tage eingeweicht, wodurch sie auch vor Fäulnis geschützt werden. Dann werden sie in fliefsendem Wasser ausgewaschen und in einem Kessel mit Wasser anhaltend gekocht, bis sie sich lösen. Die unlöslichen Verunreinigungen werden abgeschöpft, die heifse Lösung in eine Kufe gelassen und von den sich zu Boden setzenden, festen Teilen in Formen abgegossen, in welchen der Leim beim Erkalten zu einer steifen Gallerte erstarrt. Diese wird in Tafeln geschnitten und an der Luft auf Netzgeflechten von Bindfäden getrocknet, wodurch die Leimtafeln erhalten werden. Die Blase des gemeinen Störs kommt unter dem Namen Hausenblase in den Handel, dieselbe liefert beim Kochen mit Wasser eine farblose Leimlösung.

Der Leim ist nur in heifsem Wasser löslich, die Lösung gelatiniert beim Erkalten, und schon durch 1 % Leim wird das Wasser gallertartig. In Alkohol und Äther ist der Leim unlöslich. Aus der Leimlösung fällt Gerbsäure einen weifsen, käsigen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist. Auch die noch nicht zu Leim umgewandelten, leimgebenden Gewebe gehen eine Art Verbindung mit Gerbsäure ein, diese wird durch jene, z. B. durch ein Stück Haut, vollständig aus einer Lösung aufgesaugt und die Haut dadurch in Leder verwandelt. Beim Erhitzen schmilzt der Leim, zersetzt sich in höherer Temperatur und entwickelt unter Zurücklassung von viel Kohle übelriechende Gase. Wenn man Leim in seinem gleichen Gewichte Wasser löst und $^1/_5$ Salpetersäure zusetzt, so bleibt die Lösung auch nach dem Erkalten flüssig, sie bildet flüssigen Leim, ein sehr viel angewendetes Klebmittel. Auch konzentrierte Essigsäure wirkt in ähnlicher Weise. Mit Zucker und Gummi vermischt bildet der Leim den sog. Mundleim.

Die tierischen Häute werden vorzugsweise zur Herstellung von Leder verwendet. Dieselben werden nämlich durch Aufnahme gewisser Stoffe biegsam, geschmeidig und dauerhaft und widerstehen der Fäulnis vollständig. Die Häute in diesen Zustand zu versetzen ist die Aufgabe der Gerberei. Man unterscheidet 3 Arten Gerberei: Loh-, Weifs- und Sämisch-Gerberei. Das lohgare Leder wird durch Eintauchen der Häute in eine Lösung von Gerbsäure (erhalten aus Eichenrinde, Lohe) dargestellt, durch Behandeln der Häute mit Alaun- und Kochsalzlösung wird weifsgares und durch Einreiben und Walken mit Fett sämischgares Leder erhalten. Das

Fleisch besteht der Hauptsache nach aus Muskelfasern, Fett, Zellgewebe, Nerven und Blutgefäfsen, deren flüssiger Inhalt die Farbe des Fleisches bedingt. Diese verschiedenen Bestandteile schliefsen eine Flüssigkeit ein, welche

kurze Zeit nach dem Tode des Tieres von freier Milchsäure sauer reagiert. Das Fleisch besteht im allgemeinen aus 77 % Wasser, 17 % eigentlicher Muskelfaser, Fibrin, nebst Gefäßen und Zellgeweben, 3 % löslicher, organischer Verbindungen und 3 % unorganischer Salze (Chloralkalien und Phosphaten). Das Fibrin ist von eiweißartiger Zusammensetzung, in verdünnter Salzsäure löslich und fällt aus der Auflösung beim Neutralisieren mit Kali als gallertartige Masse. Die durch Auspressen des gehackten Fleisches erhaltene Flüssigkeit enthält alle löslichen Bestandteile des Fleisches und ist durch Blut rötlich gefärbt. Beim Erhitzen auf 90° scheidet sich Eiweiß durch Gerinnen aus. Eine ähnliche Fleischbrühe erhält man durch Kochen des Fleisches mit Wasser und nachheriges Eindampfen im Wasserbade. Sie bildet eine gelblichbraune, sirupartige Flüssigkeit, den sog. Fleischextrakt, welcher nach Liebigs Vorschrift in Südamerika in großen Quantitäten bereitet wird. Aus 32 kg Ochsenfleisch erhält man 1 kg Extrakt, welcher, in kleinen Quantitäten manchen Suppen zugesetzt, dieselben erheblich verbessert. Das Fleisch wird entweder gekocht oder gebraten. Dadurch erleidet es eine wesentliche Veränderung. Durch Kochen mit Wasser entzieht man demselben alle löslichen Bestandteile, und man erhält dadurch eine Fleischbrühe, welche um so kräftiger wird, je feiner gehackt man das Fleisch in kaltes Wasser bringt und dann die Temperatur nur langsam bis zum Sieden steigert. Bringt man große Fleischstücke in heißes Wasser, so koaguliert das Eiweiß an der Oberfläche und hält dadurch einen großen Teil der löslichen Stoffe im Fleisch zurück. Beim Braten des Fleisches bleiben die löslichen Bestandteile aus demselben Grunde im Fleisch zurück. Durch die hohe Temperatur, welcher das Fleisch während des Bratens ausgesetzt ist, entsteht unter andern Essigsäure, welche das Fleisch weicher und verdaulicher macht.

Blut ist eine schwach gelbliche Flüssigkeit, in welcher rote, scheibenförmige Körperchen, die Blutkörperchen, suspendiert sind, denen das Blut seine rote Farbe verdankt. Es besitzt einen schwachen, eigentümlichen Geruch, einen faden, etwas salzigen Geschmack und reagiert alkalisch von einem Gehalt an phosphorsaurem und kohlensaurem Kalium-Natrium. Sein G. ist 1,05. Das Blut enthält gegen 80 % Wasser und 20 % feste Bestandteile. Man unterscheidet zwischen dem hellroten, arteriellen Blute, welches vom Herzen in die entferntesten Kapillargefäße getrieben wird, und dem dunkelroten, venösen Blute, welches zu dem Herzen zurückströmt. Das venöse Blut kommt in den Lungen mit Luft in Berührung, absorbiert aus derselben Sauerstoff und wird dadurch heller, während Kohlensäure aus demselben entweicht und ausgeatmet wird. Das mit Sauerstoff beladene Blut geht durch den Körper, und gewisse Teile desselben werden durch den Sauerstoff zur Kohlensäure oxydiert, von welchem Prozeß die tierische Wärme herrührt. Tiere, bei welchen der Atmungsprozeß energisch vor sich geht, zeigen deshalb eine höhere Blutwärme. Die Blutwärme des Menschen beträgt 37°, des Hahnes 43,9°, des Hundes 39°, der Schildkröte 28,9°, der Forelle 14,4°. Man kann das Blut betrachten als eine Auflösung von Eiweiß, einem dem Fleischfaserstoff ähnlichen Fibrin, einigen alkalischen Salzen und stickstoffhaltigen Verbindungen in Wasser, in welcher Lösung die Blutkörperchen suspendiert sind. Tritt das Blut aus dem Organismus aus, so

verändert es sich schon nach 2 bis 3 Minuten, es scheidet sich das Fibrin als eine geronnene Masse aus, welche die Blutkügelchen einschliefst und damit den sog. Blutkuchen bildet, von welchem sich die schwach gelbliche Flüssigkeit, das Blutwasser oder Serum, abscheidet. Wenn man frisch abgelassenes Blut während des Erkaltens schlägt, so scheidet sich das Fibrin in Flocken ab, und die Flüssigkeit bleibt von den Blutkügelchen rot. Kocht man das Blutserum, so koaguliert das darin enthaltene Eiweifs und bildet, indem es die vorhandenen Blutkörperchen einschliefst, ein Gerinnsel. Dieses Verhaltens wegen wird das Blut zum Klären trüber Flüssigkeiten, wie des Sirups in der Zuckersiederei benutzt. Die Blutkörperchen haben, je nach den Tieren, aus welchen sie stammen, eine verschiedene Gröfse und Gestalt, die des Menschen haben ungefähr 0,008 mm, die des Frosches 0,025 mm Durchmesser. In einem Kubikmillimeter Menschenblut sind gegen 5 000 000 Blutkörperchen. Das Blut des Menschen enthält im Liter etwa 0,6 g Eisen.

Milch ist zu betrachten als eine wäfsrige Auflösung von Kaseïn, Milchzucker, Salzen und andern Stoffen, in welcher kleine Fetttröpfchen schwimmen. Von diesen rührt auch die weifse Farbe der Milch her. Die Zusammensetzung der Milch variiert mit dem Tiere und mit der Lebensweise desselben. Es ist durch wiederholte Versuche festgestellt, dafs gewisse Bestandteile der Nahrungsstoffe, besonders Arzneistoffe, sich in der Milch wiederfinden. Im allgemeinen besteht die Kuhmilch aus 86 % Wasser, 4,5 % Kaseïn, 0,5 % Albumin, 4,5 % Butter, 4,0 % Milchzucker, 0,5 % Salzen. Letztere enthalten vorzugsweise Phosphorsäure, Chlor, Kali, Natron, Kalk und etwas Eisen. Die frische Milch reagiert schwach alkalisch von Kaliumkarbonat und hat ein G. = 1,01 bis 1,04. In der Ruhe bildet sich auf der Oberfläche eine Schicht, indem sich die Fettkügelchen oben ansammeln und den Rahm oder die Sahne bilden, während die unten stehende Milch wegen ihres geringen Gehalts an Fettkügelchen bläulich erscheint. Bei längerer Berührung mit warmer Luft geht der Milchzucker in Milchsäure über, und das Kaseïn scheidet sich als dicke, gleichsam geronnene Masse aus; die Milch nimmt einen sauren Geschmack an. Ein ähnliches Gerinnen der Milch bewirkt man selbst in frischer Milch in sehr kurzer Zeit durch Zusatz von Lab, einem Stückchen eines ausgewaschenen Kälbermagens, oder durch warmes Wasser, welches mit Kälbermagen in Berührung gestanden hat. Das Kaseïn bildet dicke, weifse Klumpen, welche zur Käsebereitung (Quark) verwendet werden. In der Flüssigkeit bleiben Milchzucker und einige Salze gelöst; dieselbe wird als Molken getrunken. Durch Kochen wird die Säuerung und das Gerinnen der Milch verzögert; kocht man aber schon etwas saure Milch, so gerinnt sie augenblicklich. Aus den aus süfser Milch durch Lab erhaltenen Molken stellt man durch Eindampfen Milchzucker dar.

Die Milch dient vorzugsweise als Nahrungsmittel, sie ist von ähnlicher Zusammensetzung wie das Blut und enthält alle zum Leben erforderlichen Bestandteile, ferner stellt man aus derselben Butter und Käse dar.

Butter wird aus dem Rahm gewonnen, indem man denselben tüchtig schüttelt oder schlägt, am besten bei 20—22 ° C., dadurch ballen sich die Fetttröpfchen zu Klumpen zusammen. Durch Auskneten mit Wasser entfernt man die in der Butter noch enthaltene Milch und macht sie durch einen Zusatz von Koch-

salz haltbarer und schmackhafter. Die Butter ist ein Fett, welches vorzugsweise aus palmitin- und buttersaurem Glycerin besteht.

Käse wird aus dem Gerinnsel der sauren oder auch frischen Milch bereitet, indem man dasselbe von der Flüssigkeit trennt, gut durchknetet und einer Art Fäulnisprozefs, dem Reifen, überläfst. Der Käse enthält vorzugsweise Kaseïn oder Käsestoff. Dieser besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel und ist in chemischer Beziehung dem Eiweifs ähnlich. Im frischen Zustande ist das Kaseïn eine weifse, zusammenbackende Masse, getrocknet von hornartiger Beschaffenheit. In Wasser ist es unlöslich, es löst sich aber darin, wenn dasselbe sehr kleine Mengen Säure oder Alkali enthält. Seine Lösungen koagulieren nicht beim Erhitzen.

Das **Eiweifs**, Albumin. An den Eiern der Vögel unterscheiden wir 3 Teile: die Schale, das Weifse und den Dotter. Die Schale besteht aus Calciumkarbonat und etwas organischer Substanz. Das Weifse besteht aus Zellen, welche eine alkalisch reagierende schleimige Flüssigkeit einschliefsen, das Eiweifs oder Albumin. Dieses enthält gegen 87 % Wasser und 13 % feste Bestandteile. Der beim Trocknen des Eiweifses erhaltene, feste Rückstand besteht aus Kohlenstoff 53,3, Wasserstoff 7,4, Stickstoff 15,5, Sauerstoff 22,2 und Schwefel 1,6 % und enthält kleine Mengen Kochsalz, phosphorsaures Alkali und Kalkverbindungen. Es ist in Wasser löslich, besonders wenn dasselbe Alkalisalze enthält. Beim Erhitzen auf 60° koaguliert es, dasselbe bewirkt auch Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure, aber nicht Essigsäure. Wegen der Eigenschaft, in der Siedehitze zu gerinnen und die in der Flüssigkeit suspendierten Schmutzteilchen einzuschliefsen, wendet man es zum Klären trüber Flüssigkeiten an. Sonst dient es als Nahrungsmittel, zum Appretieren, Kleben, als Beize für Anilinfarben, mit Kalk vermengt als Kitt. Der Eidotter besteht vorzugsweise aus Albumin, etwas Kaseïn und einem phosphorhaltigen Fette.

In gewissen Pflanzenteilen, namentlich den Samen, finden sich Stoffe, welche dem im Tierkörper vorkommenden Fibrin, Albumin und Kaseïn ähnlich sind. Das Pflanzenfibrin ist der Hauptbestandteil des im Mehl enthaltenen Klebers, dessen Gewinnung S. 475 mitgeteilt ist. Der Kleber ist eine gummiartige, fadenziehende Masse, welcher der Mehlteig seine elastische und zähe Beschaffenheit verdankt. Er enthält wie das Tierfibrin Stickstoff und Schwefel, und der Nahrungswert des Brotes ist zum Teil dem Gehalte an Kleber zuzuschreiben. Das Pflanzenalbumin findet sich in den Pflanzensäften gelöst, es gerinnt wie das Tieralbumin in der Siedehitze. Der Saft der Kartoffeln, der durch Wasser erhaltene Auszug aus Weizen- und Gerstenmehl enthalten dasselbe ebenfalls. Das Pflanzenkaseïn findet sich besonders in den Hülsenfrüchten, und man nennt es deshalb Legumin. Man kann es aus Bohnen- oder Linsenmehl darstellen, indem man dasselbe mit warmem Wasser digeriert, die Flüssigkeit von dem Stärkemehl abgiefst und durch Essigsäure das Legumin fällt. Dasselbe scheidet sich durch Kochen nicht aus der Lösung, koaguliert aber durch Lab und ist überhaupt dem Kaseïn der Milch sehr ähnlich.

Speichel ist eine farblose, etwas trübe, schleimige Flüssigkeit, welche alkalisch reagiert und keinen Geruch und Geschmack besitzt. Derselbe wird

von in der Mundhöhle befindlichen Drüsen abgesondert und enthält als wesentlichen Bestandteil einen Stoff, welcher imstande ist, Stärkemehl in Dextrin und Zucker überzuführen, dasselbe also löslich zu machen.

Magensaft ist eine von der Magenschleimhaut abgesonderte, klare Flüssigkeit, welche eigentümlich riecht, salzig-säuerlich schmeckt und sauer reagiert. Derselbe hinterläſst beim Verdunsten gegen 1 % feste Bestandteile und enthält neben verschiedenen Alkalisalzen, Milch- und Salzsäure, einen eigentümlichen Stoff, Pepsin genannt, welchem man die auflösende und verdauende Wirkung des Magensafts zuschreibt. Der Magensaft löst nur eiweiſsartige Körper und Fleisch, wirkt aber nicht auf Stärkemehl und Zucker verändernd ein.

gewichte der chemischen Elemente (O = 16, s. S. 46).

wichtigeren Elemente sind mit * bezeichnet.

ents	Symbol	Atomgewicht	Namen des Entdeckers	Jahr der Entdeckung
	Al	27,10	Wöhler	1827
m)	Sb	120,00	Basilius Valentinus	1460
	A	39,90	Rayleigh und Ramsay	1894
	As	75,00	Albertus Magnus	13. Jahrhundert
	Ba	137,40	Davy	1808
	Be	9,10	Wöhler und Bussy	1828
	Pb	206,90	schon v. Plinius beschrieb.	seit d. ältest. Zeit. bekannt
	B	11,00	Gay-Lussac und Thénard	1808
	Br	79,96	Balard	1826
	Cd	112,40	Stromeyer	1841
	Ca	40,00	Davy	1808
	Cs	133,00	Bunsen und Kirchhoff	1861
	Ce	140,00	Mosander	1839
	Cl	35,45	Scheele	1774
	Cr	52,10	Vauquelin	1797
	Fe	56,00	—	seit d. ältest. Zeit. bekannt
	Er	166,00	Mosander	1843
	Fl	19,00	Moissan	1886
	Gd	156,00	?	?
	Ga	69,90	Lecoq de Boisbaudran	1875
	Ge	72,32	Winkler	1886
	Au	197,20	—	seit d. ältest. Zeit. bekannt
	He	4,00	Ramsay und Cleve	1895
	In	113,60	Reich und Richter	1863
	Ir	193,00	Smithson und Tennant	1802
	J	126,85	Courtois	1812
	K	39,15	Davy	1807
ım)	Co	59,00	Brand	1735
:bonium)	C	12,00	—	seit d. ältest. Zeit. bekannt
	Kr	81,00	Ramsay und Travers	1898
	Cu	63,60	—	seit d. ältest. Zeit. bekannt
	La	138,00	Mosander	1839
	Li	7,03	Davy	1807
	Mg	24,36	Liebig und Bussy	1830
	Mn	55,00	Gahn und John	1807
	Mo	96,00	Hjelm	1790
	Na	23,05	Davy	1807
	Nd	20,00	Auer von Welsbach	1885
	Ne	19,86	Ramsay und Travers	1898
m)	Ni	58,70	Cronstedt	1751
	Nb	94,20	Hatchett	1801
	Os	191,00	Tennant	1803
	Pd	106,00	Wollaston	1803
	P	31,00	Brand	1674
	Pt	194,80	Waston	1750
	Pr	140,50	Auer von Welsbach	1885
ydrar-	Hg	200,30	zuerst von Theophrast erwähnt	300 v. Chr.
	Rh	103,00	Wollaston	1803
	Rb	85,40	Bunsen und Kirchhoff	1861

ıtare Natur ist noch nicht sicher festgestellt.

No.	Name des Elements	Symbol	Atomgewicht	Namen des Entdeckers	Jahr der Entdecku
50	Ruthenium	Ru	101,70	Claus	1845
51	Samarium	Sa	150,00	Lecoq de Boisbaudran	1879
52	*Sauerstoff (Oxygenium)	O	16,00	Pristley	1774
53	Scandium	Sc	44,10	Nilson und Cleve	1879
54	*Schwefel (Sulfur)	S	32,06	—	schon im Altertum bel
55	Selen	Se	79,10	Berzelius	1817
56	*Silber (Argentum)	Ag	107,93	—	seit d. ältest. Zeit. bel
57	*Silicium	Si	28,40	Berzelius	1823
58	*Stickstoff (Nitrogenium)	N	14,04	Rutherford	1772
59	*Strontium	Sr	87,60	Davy	1808
60	Tantal	Ta	183,00	Eckeberg	1802
61	Tellur	Te	127,00	Müller von Reichenstein	1782
62	Thallium	Tl	204,10	Crookes	1861
63	Thorium	Th	232,50	Berzelius	1828
64	Thulium [1])	Tu	171,00	?	?
65	Titan	Ti	48,10	Gregor	1791
66	Uran	U	239,50	Klaproth	1789
67	Vanadium	Vd	51.20	Berzelius	1831
68	*Wasserstoff (Hydrogenium)	H	1,01	Lavoisier	1783
69	*Wismut (Bismutum)	Bi	208,50	erwähnt schon von Basilius Valentinus	im 15. Jahrhunde
70	Wolfram	W	184.00	Scheele	1781
71	Xenon	Xe	127,10	Ramsay und Travers	1898
72	Ytterbium	Yb	173,00	Marignac	1878
73	Yttrium	Y	89,00	Gadolin	1794
74	*Zink (Zincum)	Zn	65,40	erwähnt schon von Basilius Valentinus	im 15. Jahrhunde
75	*Zinn (Stannum)	Sn	118.50	—	seit d. ältest. Zeit. bek
76	Zirkonium	Zr	90,70	Klaproth	1789

1) Seine elementare Natur ist noch nicht sicher festgestellt.

Erläuterung der Fremdwörter.

issenachse,	abscissus (lat.) abgeschnitten.
bieren, Absorption,	absorbeo (lat.) hinunterschlürfen.
:,	nach dem Achates, einem Fluſs in Sicilien, an dessen Ufern die Alten den Stein zuerst fanden.
tät,	aciditas (lat.) Säure, acidus (lat.) sauer.
tät,	affinitas (lat.) Verwandtschaft.
s,	ago (lat.) wirken, agens das Wirkende.
gatzustand,	aggregare (lat.) zusammenscharen.
mulator,	accumulator (lat.) Anhäufer.
ometer,	ἀκτίς (aktis) der Strahl, μετρέω (metreo) messen.
ster,	Alabastrum, Stadt in Ägypten.
othpulver,	früher als Brechmittel gebraucht, nach dem Arzt Algaroth in Verona benannt.
opisch,	ἄλλος (allos) anderer, τρόπος (tropos) Wendung.
inium,	alumen (lat.) Alaun, schon von den Alten zur Färberei gebraucht.
gam,	μάλαγμα (malagma) Erweichendes.
eur,	amator (lat.) Liebhaber.
hyst,	ἀμέθυστος (amethystos) dem Rausch widerstehend; er sollte vor Trunkenheit schützen.
ph,	ἄμορφος (amorphos) gestaltlos.
hetikum,	ἀναίσθητος (anaesthetos) gefühllos.
se,	ἀνάλυσις (analysis) Auflösung, Aufklärung.
drid,	ἄνυδρος (anhydros) wasserlos.
e,	ἄνοδος (anodos) Aufgang.
acit,	ἄνθραξ (anthrax) Kohle.
ion,	wahrscheinlich aus dem Arabischen athmoud.
eptikum,	ἀντί (anti) gegen, σῆψις (sepsis) Fäulnis.
t,	ἀπάτη (apate) Täuschung, weil verwechselt mit Fluſsspat.
tur,	apprêter (frz.) zubereiten.
nit,	von Aragonien, wo die ersten Krystalle gefunden wurden.
neter,	ἀραιός (aräos) dünn, lückenreich, μετρέω (metreo) messen.
tektur,	architectura, die Baukunst.
dbrenner,	von Argand 1783 erfunden.

Argentum, (lat.) das Silber.
Argon, ἀργός (argos) träge.
Arsenik, ἀρσενικόν (arsenikon) Arsenik.
Artesischer Brunnen, nach der französischen Grafschaft Artois.
Asbest, ἄσβεστος (asbestos) unverlöschlich.
Asphalt, ἄσφαλτος (asphaltos) Erdpech.
Aspirator, aspirare (lat.) hinhauchen (Luftsauger).
Assimilation, assimilatio (lat.) Ähnlichmachung.
Atmosphäre, ἀτμός Dampf, σφαῖρα Kugel.
Atom, ἄτομος (atomos) unzerschneidbar.
Auripigment, aurum (lat.) Gold, pigmentum (lat.) Farbe.
Automatisch, αὐτόματος (automatos) sich selbst bewegend.
Automobil, αὐτός (autos) selbst, mobilis beweglich.
Autotypie, αὐτός (autos) selbst, τύπος (typos) Schlag, Stich, Bild.
Aventurin, aventure (frz.) Zufall, weil das dem Mineral ähnliche (durch Zufall entdeckt wurde.

Barometer, βαρύς (barys) schwer, μετρέω (metreo) messen.
Baryum, βαρύς (barys) schwer.
Basalt, basaltes (vielleicht lat.-afrikan. Wort), schwarzer Stein Äthiopien.
Base, βάσις (basis) Tritt, Fuſs, Grundlage.
Batterie, battre (frz.) schlagen.
Beauxit, Les Beaux, Stadt in Frankreich.
Beryll, βήρυλλος (beryllos) ein meergrüner Edelstein.
Beton, beton (frz.) Grundmörtel.
Biskuit, biscuit (frz.) zweimal gebacken.
Bitumen, bitumen (lat.) Erdharz.
Bleikolik, κωλική (kolike) Darmleiden (infolge von Bleivergiftung).
Borax, bûrah (persisch).
Bouillon bordelais, Brühe von Bordeaux.
Brache, brechen.
Brikett, brique (frz.) Ziegelstein.
Brisanz, briser (frz.) zerbrechen.
Brom, βρῶμος (bromos) Gestank.
Bronze, (aes) brundisinum (lat.) brundisische Kupferlegierung? Bru disium (lat.), Stadt in Italien.
Burette, burette (frz.) Kännchen, Röhre mit Skala.

Caesium, caesius (lat.) blaugrau.
Calcinieren, verkalken, calx (lat.) Kalkstein.
Camera obscura, (lat.) dunkle Kammer.
Caput mortuum, (lat.) totes Ende, Rückstand einer trocknen Destillation.
Carbonium, carbo (lat.) Kohle.
Carnallit, nach Carnall, einem Bergdirektor.
Carneol, carneus (lat.) fleischartig.
Cassette, cassette (frz.) Kästchen.
Celluloid, cellula (lat.) Zelle, — εἰδής (eides) — artig.
Cer, Planet Ceres.
Chalcedon, Χαλκηδών (Chalkedon), Stadt am Bosporus.
Chamotte, Scha-mo (chinesisch) Sandmeer?

charge (frz.) Ladung.
Kemi oder Cham, Ägypten, Land der schwarzen Erde, oder χυμος (chymos) Saft.
inescenz, Chemie, luminare (lat.) erleuchten.
χειρουργός (cheirurgos) Wundarzt.
χλωρός (chloros) grün, blafs.
χρῶμα (chroma) Farbe.
χρόνιος (chronios) langdauernd.
(frz.) Gufsabdruck, Abklatsch.
coelestis (lat.) dem Himmel eigen.
von Paracelsus herstammend?
corde (frz.) Strick.
κύανος (kyanos) dunkelblaue Farbe.

en, décanter (frz.) abklären.
ı, (lat.) ein Zeitraum von zehn Jahren.
.eren, demonstrare (lat.) auseinandersetzen, beweisen.
δέρμα (derma), Gen. δέρματος (dermatos), Haut.
'en, Ansteckung verhindern, inficere (lat.) anstecken.
eren, geruchlos machen, odor (lat.) Geruch.
διαβήτης (diabetes) Zuckerkrankheit.
διάλυσις (dialysis) Trennung.
ἀδάμας (adamas) sehr hart.
en, diffundere (lat.) verbreiten.
δίμορφος (dimorphos) zweigestaltig.
:, Material vom Dinafelsen in England.
:n, dissociare (lat.) trennen.
zu Ehren des Franzosen Dolomieu.
δόσις (dosis) Gabe.
:n, drains (engl.) Tonröhren zur Trocknung nasser Felder.
ductilis (lat.) dehnbar.
Metall von der Stadt Düren.
δύναμις (dynamis) Kraft, Stärke.
aschine, δύναμις (dynamis) Kraft, machina (lat.) Maschine.

:ren, effloresco (lat.) hervorblühen.
, ἤλεκτρον (elektron) Bernstein.
ἤλεκτρον, —ὁδός (hodos) Weg.
e, ἤλεκτρον, —λύω (lyo) lösen.
emissio (lat.) Entsendung, Ausströmung.
, ἔμπειρος (empeiros) erfahrungsmäfsig.
emulgeo (lat.) ausmelken.
nisch, ἔνδον (endon) innen, θερμός (thermos) warm.
ἐνέργεια (energeia) Tatkraft, Aktion.
ἐπιδήμιος (epidemios) unter dem Volk verbreitet.
eruptio (lat.) Ausbruch.
:r, εὔδιος (eudios) heiter, wolkenlos, μετρέω (metreo) messen.
n, evacuo (lat.) ausleeren.
te, excrementum (lat.) das Abgesonderte.
ı, exhalatio (lat.) Ausdunstung.
isch ἔξω (exo) aufsen, θερμός (thermos) warm.

Expansion,	expansio (lat.) das Ausbreiten.
Experiment,	experimentum (lat.) Versuch.
Explosion,	explosio (lat.) das Ausklatschen.
Exsikkator,	exsicco (lat.) austrocknen.
Fayence,	nach dem Erfindungsort Faenza in Italien.
Filigran,	filigrana (ital.) gekörnter Faden.
Fixieren,	fixus (lat.) fest.
Flintglas,	flint (engl.) Feuerstein.
Fossil,	fossilis (lat.) ausgegraben.
Fraktion,	fractio (lat.) Bruchteil.
Fumarolen,	wäfsrige Dämpfe, fumarole (ital.) von fumare rauchen.
Fundament,	fundamentum (lat.) Grundlage.
Gagat,	Fundort Gages, Stadt in Kleinasien.
Galvanismus,	Galvani, Professor in Bologna † 1798. Gesamtheit der E scheinungen der Berührungselektrizität.
Galvanometer,	Galvanismus; μετρέω (metreo) messen.
Galvanoplastik,	Galvanismus; πλαστική (plastike) die Kunst zu bilden.
Galvanoskop,	Galvanismus; σκοπέω (skopeo) beobachten.
Gas,	von van Helmont († 1644) erfundenes Wort; ihm schwebte v das griech. χάος (Chaos), eine rohe, ungeordnete Masse.
Gelatine,	gélatine (frz.) Gallerte.
Geologie,	γέα (gea) Erde, λόγος (logos) Rede, Theorie.
Glaskopf,	eigentlich Glanzkopf, glänzender Eisenstein.
Glaubersalz,	nach dem Arzt Glauber (1650).
Glycerin,	γλυκύς (glykys) süfs.
Gneis,	alter bergmännischer Name, gneisten funkeln.
Granalien,	granum (lat.) Korn.
Granat,	granum (lat.) Korn.
Granate,	granatus (lat.) mit Körnern gefüllt.
Granit,	granum (lat.) Korn.
Graphit,	γράφω (grapho) schreiben.
Guano,	huanu (peruanisch) Vogeldünger.
Gur,	aus dem Gestein wie durch Gärung entstanden.
Halogen,	ἅλς (hals) Salz, -γενής (-genes) erzeugt, entstanden.
Hämatit,	αἱματίτης (haimatites) blutähnlich.
Hämoglobin,	αἷμα (haima) Blut, globus (lat.) Kugel.
Heliotrop,	ἥλιος (helios) Sonne, (-τρόπος) (tropos) sich wendend.
Helium,	ἥλιος (helios) Sonne.
Heteromorph,	ἕτερος (heteros) verschieden, μορφή (morphe) Gestalt.
Hexaeder,	ἕξ (hex) sechs, ἕδρα (hedra) Fläche.
Hexagonal,	ἕξ (hex) sechs, γωνία (gonia) Ecke, Winkel.
Hydrargyrum,	ὑδράργυρος (hydrargyros) Quecksilber.
Hydrogenium,	ὕδωρ (hydor) Wasser, γεν (gen) entstehen.
Hydrolyse,	ὕδωρ (hydor) Wasser, λύω (lyo) lösen.
Hygiene,	ὑγιεινα (hygieina) das der Gesundheit Zuträgliche.
Hygrometer,	ὑγρός (hygros) feucht, μετρέω (metreo) messen.
Hygroskopisch,	ὑγρός (hygros) feucht, σκοπέω (skopeo) beobachten.
Iaspis,	ἴασπις (iaspis) ein Edelstein.
Identität,	identitas (lat.) Wesensgleichheit, von idem (lat.) ebenderself

,	imitatio (lat.) Nachahmung.
eren,	impraegno (lat.) tränken.
	benannt nach der indigoblauen Spektrallinie.
,	industria (lat.) Betriebsamkeit.
cenz,	incandesco (lat.) erglühen.
	ἰώδης (jodes) veilchenblau.
	ἰών (ion) wandernd.
	isoler (frz.) absondern.
	ἴσος (isos) gleich, *μέρος* (meros) Teil.
,	*ἴσος* (isos) gleich, *μορφή* (morphe) Gestalt.
a,	*καδμεια* (kadmeia), zinkhaltiges Erz.
	καινός (kainos) neu, in Leopoldshall zuerst gefunden.
	qualib (arabisch) Modell.
	καλος (kalos) schön, *μέλας* (melas) schwarz.
ter,	calor (lat.) die Wärme, *μετρέω* (metreo) messen.
hle,	candela (lat.) Kerze.
	nach der chinesischen Halbinsel Kaoli.
.	capacitas (lat.) Vermögen, etwas aufzunehmen.
	kirat (arabisch) Same des Johannisbrotes.
m,	carbo (lat.) Kohle.
d,	carbo (lat.) Kohle; — Korund.
,	carbunculus (lat.) a) kleine Kohle, b) rötlicher Edelstein.
	carneus (lat.) fleischartig.
	κατάλυσις (katalysis) Auflösung.
	κάθοδος (kathodos) der Weg hinab.
	κατιών (kation) hinabwandernd.
	κέραμος (keramos) Töpferware.
graph,	*κίνημα* (kinema) Bewegung, *γράφω* (grapho) zeichnen.
	Kobold, böser Berggeist.
	κόλλα (kolla) Leim, *-ειδής* (-eides) -artig.
ium,	nach Kolophon, einer Stadt in Kleinasien benannt, wo die Alten ein geschätztes Harz fanden.
:er,	color (lat.) Farbe, *μετρέω* (metreo) messen.
	compactus (lat.) gedrungen.
entärfarben,	complementum (lat.) Ergänzung.
eren,	comprimo (lat.) zusammenpressen.
ren,	condenso (lat.) verdichten.
z,	consistentia (lat.) Festigkeit.
n,	constans (lat.) beharrlich.
,	converto (lat.) umkehren.
en,	*κόπρος* (kopros) Kot, *λίθος* (lithos) Stein.
	coquille (frz.) Schale.
	ein indisches Wort?
m,	*κοσμητική* (kosmetike) Kunst zu schmücken.
	κόσμος (kosmos) Weltenraum.
	κρατήρ (krater) Mischung, Krater.
	κρύος (kryos) Eis, *λίθος* (lithos) Stein.
	κρύσταλλος (krystallos) Gefrorenes, Eis, Krystall.
	κρυπτός (kryptos) verborgen.
	cubus (lat.) Würfel.

Kultur, cultura (lat.) Pflege, Landbau.
Kupolofen, cupula (lat.) kleine Tonne.
Kurkuma, Gelbwurzel.

Labradorit, Natronfeldspat, besonders auf Labrador.
Lackmus, Moos-Lack.
Lanthan, λανθάνω (lanthano) verborgen sein (im Cerit).
Lasurstein, lâsuward (persisch); -lapis lazuli.
Latent, latens, Gen: latentis (lat.) verborgen.
Lava, lava (ital.) Schlamm.
Legierung, ligo (lat.) verbinden, oder lega (ital.) Münzsatz.
Lignit, lignum (lat.) Holz; -unvollständig verkohlt.
Limonade, limûn (persisch), limone (ital.).
Lithographie, λίθος (lithos) Stein, γράφω (grapho) schreiben.

Magma, μάγμα (magma) eine dicke Masse.
Magnesia, nach der thessalischen Landschaft Magnesia benannt.
Majolika, Tonwaren von der Insel Majorka.
Malachit, μαλάχη (malache) Malve, wegen der grünen Farbe.
Mangan, magnes niger (lat.) schwarze Magnesia, später Manganesium genannt.
Manometer, Dampfdruckmesser, μανος (manos) dünn, locker, μετρέω (metreo) messen.
Matrize, Form mit Vertiefungen, matrix (Gen. matricis) (lat.) Mutterleib.
Melaphyr, μέλας (melas) schwarz; — schwarzer Porphyr.
Melasse, (span.) brauner Sirup.
Mennige, minium (lat.) Bergzinnober.
Mercurius, Quecksilber, in der Alchymie wurde es mit dem Planeten Merkur in Verbindung gebracht.
Messing, nach den Mossynöken, einem Volksstamm am Schwarzen Meer benannt, oder abgeleitet von möschen oder mischen.
Metasäuren, μετά zwischen.
Meteor, μετέωρος (meteoros) in der Luft schwebend.
Mikanit, mico (lat.) glitzern; — Glimmerpräparat.
Mikrokosmos, μικρός (mikros) klein, κόσμος (kosmos) Welt.
Minette, Diminutivum von mine (frz.) Erzgrube.
Mofetten, moufette (frz.) Bergschwaden.
Molekel, moles (lat.) Masse.
Molybdän, μόλυβδος (molybdos) bleiähnlicher Körper.
Monazit, μοναχος (monachos) allein lebend?
Monoklin, μόνος (monos), allein, eins; κλίνω (klino) neigen.
Mordant, mordeo (lat.) beifsen, festhalten (Farbstoffe).
Mosaik, musivum (lat.) Mosaikmalerei.
Moussieren, mousser (frz.) schäumen.
Multipel, multiplex (lat.) vielfach.
Musivgold, zur Musiv- oder Mosaikarbeit gehörig.

Naphtha, νάφθα (naphtha) ein leicht entzündliches Bergöl.
Naszent, nascor (lat.) entstehen, status nascens (lat.) Entstehungszustand.
Natrium, Metall der Soda, welche hebräisch neter, griechisch νίτρον (nitron),

lateinisch nitrum hiefs. Im Mittelalter wurde die Bezeichnung irrtümlich auf den Salpeter übertragen.

νέος (neos) neu.

isieren, neuter (lat.) keiner von beiden, weder Säure noch Base.

Schimpfname eines bösen Berggeistes.

nium, nitrum (lat.) Salpeter, -γεν, (-gen) entstanden.

(frz.) horizontale Fläche, entstanden aus libella (lat.) Wasserwage.

. (frz.) Abstufung der Farben.

n, obsidianus (lat.), fälschlich für obsianus, nach dem Römer Obsius, der das Mineral zuerst nach Rom brachte.

nisch, οἰκονομία (oekonomia) Hauswirtschaft.

ὠχρά (ochra) gelbe Erdfarbe.

r, ὀκτώ (okto) acht, ἕδρα (hedra) Fläche.

ὄνυξ (onyx) ein streifiger Edelstein.

ὀπάλλιος (opallios) Edelstein mit wechselndem Farbenspiel.

en, ordinatim (lat.) nach der Reihe.

as, ὀρθός (orthos) gerade, κλάω (klao) brechen.

romatisch, ὀρθός (orthos) aufrecht, χρωματικός (chromatikos) gefärbt.

ure, ὀρθός (orthos) gerade.

, ὠσμός (osmos) Stofs

ı, ὀσμή (osme) Geruch.

ium, ὀξύς (oxys) sauer, -γεν (-gen) entstanden, erzeugt.

ὄζω (ozo) nach etwas riechen.

t, ὄζω (ozo) nach etwas riechen, κηρός (keros) Wachs.

ng, (chinesisch) Neusilber.

ı, parum (lat.) zu wenig, affinis (lat.) verwandt, weil es sich mit andern Stoffen nicht verbindet.

en, πάθος (pathos) Leid, Krankheit, -γεν (-gen) entstanden, erzeugt.

(spanisch) Hof.

, Form mit Erhabenheiten, pater (lat.) der Vater.

πέντε (pente) fünf.

e, pétarde (frz.) Sprengbüchse.

um, πέτρος (petros) Fels, Stein, oleum (lat.) Öl.

ızeutisch, φαρμακευτής (pharmakeutes) Arzneimischer.

or, φῶς (phos) Licht, φορός (phoros) tragend.

hemie, φῶς (phos) Licht, Chemie.

raphie, φῶς (phos) Licht, γράφω (grapho) schreiben, zeichnen.

ravüre, φῶς (phos) Licht, gravure (frz.) Kupferstichkunst.

thographie, φῶς (phos) Licht, λίθος (lithos) Stein, γράφω (grapho) schreiben.

φυσική (physike) Wissenschaft von den natürlichen Vorgängen.

ogie, φυσιολογία (physiologia) Untersuchung der natürlichen Körper (im Gegensatz zu mathematischen Körpern).

ıt, pigmentum (lat.) Farbstoff.

äure, πικρός (pikros) bitter.

, pipette (frz.) kleine Pfeife.

, πλαστική (plastike) Kunst zu formen.

, plata (spanisch) Silber.

typie, τύπος (typos) Stich, Schlag, Bild.

ım, plumbum (lat.) Blei.

Pneumatisch, πνεῦμα (pneuma) Wind, Luft.
Polymer, πολύς (polys) viel, μέρος (meros) Teil.
Polymorph, πολύς (polys) viel, μορφή (morphe) Gestalt.
Porphyr, πορφύρεος (porphyreos) purpurfarbig.
Porzellan, von der im Italienischen als **porcellana** bezeichneten Seemuschel, deren Gehäuse dem Porzellan sehr ähnlich ist.
Pottasche, **pot** (frz.) Topf.
Präcipitat, **praecipito** (lat.) (einen Stoff aus einer Auflösung) niederschlagen.
Pseudomorphose, ψευδής (pseudes) täuschend, μορφή (morphe) Gestalt.
Puddeleisen, **puddle** (engl.) puddeln.
Pyrit, πυρίτης (pyrites) Feuerstein.
Pyrolusit, πῦρ (pyr) Feuer, λούω (luo) waschen.
Pyrometer, πῦρ (pyr) Feuer, μετρέω (metreo) messen.
Pyrophorisch, πῦρ (pyr) Feuer, φόρος (phoros) tragend.
Pyrosäure, πῦρ (pyr) Feuer.
Pyroxylin, μῦρ (pyr) Feuer, ξύλον (xylon) Holz.

Quarz, alter bergmännischer Ausdruck.
Quecksilber, (mittelhochdtsch.) **quec**, **kec**. (neuhochdtsch.) **keck**, beweglich.

Radikal, Grundstoff, **radix** (lat.) Wurzel.
Raffinerie, (frz.) Reinigung.
Rakete, **rochette** (frz.), von **rocher** (frz.) schäumend emporsteigen.
Reaktion, **reactio** (lat.) Gegenwirkung.
Realgar, (arabisch) eine rote Malerfarbe.
Regulus, (lat.) Metallkönig, das durch Schmelzen erhaltene reine Metall.
Relief, (frz.) erhabene Arbeit.
Retouche, **retouche** (frz.) Verbesserung.
Rheotan, ῥέω (rheo) fliefsen, τείνω (teino) spannen.
Rhodan, ῥόδον (rhodon) Rose.
Rhodium, ῥόδον (rhodon) Rose.
Rhomboeder, ῥόμβος (rhombos) Rhombus, ἕδρα (hedra) Fläche.
Rubidium, **rubidus** (lat.) dunkelrot.
Rubin, **ruber** (lat.) rot.

Salmiak, **sal ammoniacum** (lat.) Salz aus der Oase Ammonium.
Salpeter, **sal** (lat.) Salz, πέτρος (petros) Fels.
Sanidin, σανίς (Gen.: σανίδος), (sanis, Gen.: sanidos) Brett.
Saphir, σάπφειρος (sappheiros) ein Edelstein.
Sediment, **sedimentum** (lat.) Bodensatz.
Seignettesalz, nach dem Erfinder benannt.
Selen, σελήνη (selene) Mond.
Semipermeabel, **semi** (lat.) halb, **permeabilis** (lat.) durchdringbar.
Sensibilisieren, **sensibilis** (lat.) empfindlich.
Serpentin, **serpens** (lat.) Schlange; sollte Schlangenbifs heilen.
Sesqui, **sesqui** (lat.) ein und ein halb.
Silicium, **silex** (Gen.: **silicis**) (lat.) Kieselstein.
Sipho, σίφων (siphon) Röhre.
Skrubber, **scrubber** (engl.) Kratzeisen.
Smaragd, σμάραγδος (smaragdos) eine Art grüner Edelstein.
Soda, **soda** (ital.), wahrscheinlich von **solidus** (lat.) fest.

a, (frz.) unterirdisches Gewölbe.

spathion (sanskrit) spaltbarer Stein.

, spectrum (lat.) Bild.

op, spectrum (lat.) Bild, σκοπέω (skopeo) betrachten.

hüttenmännischer Ausdruck für grauweifse Schmelzen aus Arsen, Kobalt. Nickel und Eisen.

erit, σφαῖρος (sphairos) kugelig, σίδηρος (sideros) Eisen.

Name taucht im Mittelalter auf.

en, στάλαγμα (stalagma) das Tropfende; Tropfstein, der nach oben zunimmt.

n, σταλακτός (stalaktos) tröpfelnd; hängender Tropfstein, der sich nach unten verlängert.

stannum (lat.) Zinn.

stativus (lat.) stehend; festes Gestell.

scens, status (lat.) Zustand. nascens (lat.) entstehend.

omie, στερεός (stereos) fest, körperlich, χρῶμα (chroma) Farbe.

en, stĕrĭlis (lat.) unfruchtbar.

etrie, στοιχεῖον (stoicheion) Bestandteil, Element, μετρέω (metreo) messen.

it, Strontian, Stadt in Schottland.

structura (lat.) Gefüge.

sublīmis (lat.) sich emporhebend.

on, substituo (lat.) an die Stelle von etwas anderm setzen.

substratum (lat.) Unterlage, das zu Grunde Liegende.

trisch, subterrestris (lat.) unterirdisch.

n, suspendo (lat.) in der Schwebe erhalten.

nach Syene, einer Grenzstadt Oberägyptens.

nach dem Arzt Sylvius, der das Kaliumchlorid als Heilmitte empfahl.

e, συμμετρία (symmetria) Ebenmafs.

tisch, συμπαθής (sympathes) mitempfindend.

σύνθεσις (synthesis) Zusammensetzung.

σύστεμα (systema) das Zusammengestellte.

Name eines Fabrikanten.

tara (ital.) Gewichtsabzug.

gie, τεχνολογία (technologia) Theorie einer Kunst.

τῆλε (tele) nach der Ferne, σκοπέω (skopeo) sehen.

temperare (lat.) regeln.

a, terra cocta (lat.) gebrannte Erde.

, τετρα- (tetra-) vier, ἕδρα (hedra) Fläche.

θαλλός (thallos) grüner Zweig (grüne Spektrallinie).

θεωρία (theoria) das Beschauen, die Theorie.

efelsäure, θεῖον (theion) Schwefel.

norwegisches Mineral, nach dem nordischen Gott Thor benannt.

tingkal (malayisch) unreiner Borax.

tombak (malayisch) rotes Messing.

τόπαζος (topazos), nach einer Insel Topazos im Roten Meer benannt.

hisch, τόπος (topos) Ort, γράφω (grapho) schreiben.

torpedo (lat.) Zitterfisch.

τραχύτης (trachytes) Rauhheit.

Triklin,	τρίς (tris) dreimal, κλίνω (klino) neigen.
Türkis,	weil er aus Persien über die Türkei nach dem Abendland kam.
Ultramarin,	ultra mare (lat.) über das Meer hinaus, d. h. noch dunkler blau als das Meer.
Uran,	nach dem Planeten benannt.
Valenz,	valeo (lat.) wert sein.
Ventilation,	ventilatio (lat.) Lüftung.
Vitriol,	vitrum (lat.) Glas, oleum (lat.) Öl.
Volumen,	volumen (lat.) Rolle, Windung, Umfang.
Vulkan,	Werkstatt des Gottes Vulkanus.
Wismut,	benannt nach dem Schneeberger Bergrevier „Wiesen"; muten, d. h. das Recht nachsuchen, Bergbau zu treiben.
Witherit,	nach dem Entdecker, dem Engländer Withering.
Wolfram,	altes bergmännisches Wort, von Wolf, weil die Zinnausbeute aus dem Zinnstein durch die Anwesenheit von Wolframerz vermindert wird.
Xylograph,	ξύλον (xylon) Holz, γράφω (grapho) schreiben, zeichnen.
Yttrium,	entdeckt in einem Mineral von Ytterby bei Stockholm.
Zement,	caementum (lat.) Bruchstein; unter den Mörtel mischte man gelegentlich Marmorbrocken.
Zinkographie,	zincum Zink, γράφω (grapho) schreiben, zeichnen.
Zinnober,	κιννάβαρι (kinnabari) rotes Quecksilbererz.
Zirkon,	jargon (frz.) zweideutige Rede, falscher Diamant.

Register des anorganischen Teils.

Register des organischen Teils.

Lippert & Co. (G. Pätz'sche Buchdr.), Naumburg a/S.

Spektral-Tafel.

